Die
Kathodolumineszenz-Spektren der seltenen Erden
und
Untersuchungen über die Erden der Yttergruppe.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät
Sektion II
der
Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von

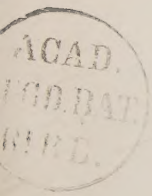
Robert Marc
aus Moskau.

München
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1
1902.

Die
Kathodolumineszenz-Spektren der seltenen Erden
und
Untersuchungen über die Erden der Yttergruppe.

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen philosophischen Fakultät
Sektion II
der
Königl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München
vorgelegt von

Robert Marc
aus Moskau.



München
Druck von Val. Höfling, Lämmerstrasse Nr. 1
1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552325_0225

Die vorliegende Arbeit führte ich im chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München unter der liebenswürdigen Leitung meines hochverehrten Lehrers Herrn Professor Dr. W. Muthmann aus. Es sei mir gestattet, ihm an dieser Stelle für das lebhafte Interesse an meiner Arbeit und für die zahlreichen bewährten Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Teil I.

Die Oxyde und Salze einiger seltener Erden besitzen die eigentümliche Eigenschaft, unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen zu leuchten nnd dabei linienreiche Spektren zu geben. Diese Erscheinung wurde zuerst von Crookes beobachtet und der Yttria, Marignacs Yα und dem Samarium zugeschrieben. Crookes sah in dieser Eigenschaft ein wichtiges analytisches Mittel zur Erkennung und Charakterisierung der seltenen Erden. Er zerlegte eine rohe Yttria, d. i. also ein Gemenge von Yttria mit fast sämtlichen übrigen Erden, in eine Reihe von Fraktionen, deren Spektren er beobachtete. Er fand, dass die relative Intensität der einzelnen Linien in diesen Fraktionen sich änderte und schloss daraus auf eine Zerlegbarkeit der drei oben genannten Elemente. Die Komponenten bezeichnete er als Metaelemente.[1]) Die Yttria soll aus drei solchen Metaelementen bestehen, die er Gα, Gδ, Gη nennt; dem Gadolinium oder Yα entsprechen zwei Gβ und Gξ, dem Samarium vier, Gδ, Gε, Gγ, Gϑ solcher Metaelemente. Jedem derselben sollen entweder eine oder zwei, dicht bei einander liegende Linien des Spektrums entsprechen.

Lecoq de Boisbaudran untersuchte gleichfalls das Verhalten dieser Erden, sowohl nach einer von ihm selbst entdeckten Methode — méthode de renversement —, als auch nach der Methode von Crookes.[2]) Zu diesem Zwecke stellte er sich durch wiederholtes Fraktionieren mit Ammoniak und schliesslich mit Ammoniumoxalat[3]) eine, seiner Ansicht nach ganz reine, Yttria dar. Dieselbe leuchtete nur ganz schwach und Lecoq sucht zu beweisen, dass der ganz reinen Yttria überhaupt kein Spektrum zukomme, sondern, dass die Spektren durch zwei neue Elemente, Zα und Zβ, hervorgerufen würden.[4])

1) Journ. Chem. Soc. Vol. 55. 250.
2) Comptes rendus 101. 552.
3) Comptes rendus 103. 627.
4) Comptes rendus 101. 588. 102. 899.

Bettendorf,[1]) dem es gelang, reines Samarium darzustellen, untersuchte dasselbe auf seine Luminescenz und fand, dass das reine Samarium eine solche nicht zeige.

Aus neuerer Zeit liegt eine genauere Untersuchung der Luminescenzspektren von Muthmann und Baur[2]) vor, in welchen dieselben solche nur den drei folgenden Erden, Yttria, Gadolinium und Lanthan zusprechen. Sie erkennen gleichfalls an, dass diese Spektren ein wichtiges analytisches Hilfsmittel zur Erkennung der betreffenden Erden sind, wenn auch die einzelnen Linien nicht immer gleichmässig entwickelt sind. Sie glauben den Grund für diese Unregelmässigkeit in einer Beeinflussung durch Fremdkörper, namentlich bunte Erden, sehen zu dürfen.

Im Begriffe, das reine Gadolinium darzustellen und mich bei der Verfolgung des Ganges der Fraktionen der Kathodoluminescenz zu bedienen, wollte ich mich zuvor von der Genauigkeit dieser Methode und von dem Grade der Beeinflussung durch Fremdkörper überzeugen.

Es galt zuerst festzustellen, wie weit die Intensität der Gadolinium-Linien dem Gehalte an Gadolinium entspricht. Zu diesem Zwecke stellte ich eine Yttria dar, welche in 30 proc. Lösung und 5 cm dicker Schicht keinerlei Absorptionsspektrum mehr zeigte. Nachdem dieselbe von Kalk und anderen Verunreinigungen sorgfältig befreit war, wurde ihr Atomgewicht[3]) zu 90,1 bestimmt. Das Kathodoluminescenzspektrum zeigte die Linien der Yttria und des Gadoliniums in ungefähr gleicher Intensität (vgl. Spektralt. Fig. 1). Nun wurde diese Erde nach den Angaben von Benedicks[4]) durch Krystallisieren der Nitrate fraktioniert, wobei sich Gadolinium in den Krystallen, Yttria in den Laugen anreichert. Nach 20 Krystallisationen hatten die Endglieder der Reihe die Atomgewichte 88,65 und 96,4. Diese Endfraktionen und ebenso die dazwischen liegenden Fraktionen zeigten unter den oben erwähnten Bedingungen keinerlei Absorption. Die Kathodoluminescenz ihrer Sulfate wurde untersucht. Eine Änderung zwischen der Intensität der Yttria und der Gadolinium-Linien war nicht zu bemerken, obgleich sich der Gadoliniumgehalt der ersten Fraktion auf einen Bruchteil eines Prozentes, der der letzten Fraktion

---

1) Ann. d. Chem. 263. 173.

2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXXIII. 1748.

3) Um Umrechnungen von Äquivalentgewichten auf Atomgewichte zu vermeiden, habe ich auch da, wo es sich um Gemische handelt, den Ausdruck Atomgewicht stets beibehalten und stets auf die Formel R_2O_3 berechnet.

4) Zeitschr. f. analyt. Chemie. 22. 393.

auf 11,7 % berechnete. Auch schien es sehr eigentümlich, dass in einer Yttria, die höchstens noch Andeutungen von Gadolinium enthalten konnte, die Gadolinium-Linien ebenso intensiv leuchteten, wie die Yttria-Linien.

Es stand mir nun noch eine weitere, ganz reine, von Herrn Postius dargestellte Yttria zur Verfügung. Auch in dieser Yttria war ein Unterschied in der relativen Intensität der Linien der beiden Erden nicht zu bemerken, dagegen leuchtete diese reinste Yttria im allgemeinen schwächer als die von mir dargestellte (Spektralt. Fig. 2).

Andrerseits untersuchte ich die Spektren von Yttriapräparaten mit höherem Atomgewicht, so die von Herrn Urbain dargestellte mit dem Atomgewicht 88,6, und einer von mir aus Fergusonit dargestellten, und fand, dass diese die Gadolinium-Linien nur ganz andeutungsweise zeigten (Spektralt. Fig. 3). Dagegen konnte man bei diesen Präparaten die Absorptionsstreifen des Erbiums bei genügend dicker Schicht leicht nachweisen. Hieraus schien hervorzugehen, dass das Spektrum der Yttria durch die Anwesenheit von Erbium beeinflusst werde.

Um nun die Beeinflussung durch Erbium und Neodym zu prüfen, setzte ich zu meinen Yttriapräparaten diese Erden in reinstem Zustande zu. Es wurde zuerst 1 % Neodym zugesetzt und das durch Abrauchen der schwefelsauren Lösung erhaltene Sulfat im Vacuum untersucht. Die weisse Luminescenz der Yttria war vollständig verschwunden und an ihre Stelle die für das Gadolinium als typisch bezeichnete, rote Luminescenz getreten. Die sämtlichen sogenannten Yttria-Linien im Rot und Gelb waren vollkommen verschwunden, die gelbgrüne und grüne Linie war noch sichtbar, während die vier dem Gadolinium zugeschriebenen Linien mit ausserordentlicher Intensität leuchteten (vgl. Spektralt. Fig. 4).

Verschwunden:	noch sichtbar:	sehr intensiv:[1])
λ 672—661	568—565	658—645
λ 623—615	552—546	610—601
λ 585—575		600—596
λ 575—573		562—557

Nun wurde eine zweite Probe derselben Yttria mit 3 % Erbium versetzt und hiervon gleichfalls das Sulfat untersucht. Das Präparat

1) Auch im Blau und Violett war eine Veränderung und zwar Abschwächung vor sich gegangen, doch sind die betreffenden Linien hier und im Folgenden nicht mit erwähnt, weil weniger charakteristisch.

leuchtete sehr intensiv weiss und zeigte nicht die geringste Spur der vier oben erwähnten Gadolinium-Linien, wogegen sämtliche Yttria-Linien bis ins Violett hinein deutlich hervortraten (Spektralt. Fig. 5). Ich verminderte die Zusätze des Erbiums allmählich und konnte feststellen, dass $^1/_3$ % Erbium eben noch hinreichten, um die Gadolinium-Linien auszulöschen und ein Spektrum hervorzurufen, welches bis in die Einzelheiten mit demjenigen der Yttria Urbains und meiner Fergusonit-Yttria übereinstimmte. Es schien aus diesen Versuchen hervorzugehen, dass das gesamte Spektrum nicht zwei verschiedenen Elementen Gadolinium und Yttria, sondern lediglich der Yttria allein angehöre und durch einen Gehalt an Neodym oder Erbium einmal der eine, das andere Mal der andere Teil des Spektrums verdeckt oder geschwächt wurden. Ich machte jedoch bald die Beobachtung, dass die Zusätze nicht nur auslöschend auf den einen Teil, sondern auch verstärkend auf den andern wirkten. Um einen Irrtum in der Beobachtung auszuschliessen, setzte ich nun Neodym und Erbium gleichzeitig in wechselnden Verhältnissen zu Yttria zu. Wäre ihre Wirkung lediglich auslöschender Natur, so hätte durch diese Zusätze das gesamte Spektrum ausgelöscht werden müssen, statt dessen hoben aber die Zusätze ihre Wirkung gegenseitig auf und bei richtig gewähltem Verhältnis zwischen Erbium und Neodym (4 % Er, 1 % Nd) erhielt man das vollständige Spektrum wieder, dessen Gesamtintensität noch verstärkt war.

Dieses Resultat brachte mir die Vermutung nahe, dass der Yttria in Übereinstimmung mit den Beobachtungen Lecoqs kein Kathodoluminescenzspektrum zukomme, sondern dass dasselbe durch einen geringen Gehalt an bunten Erden hervorgerufen würde.

Diese Ansicht fand eine gewisse Unterstützung in einer Arbeit von E. Goldstein,[1]) über Phosphorescenz von Körpern, worin festgestellt wird, dass die farblosen Oxyde verschiedener Metalle an und für sich im Vacuum mit fahlem Scheine leuchten, während durch geringe Zusätze eines farbigen Oxydes, wie Kupfer-, Chrom-, Uran-, Neodym-Oxyd intensive Luminescenz hervorgerufen würde. Als Minimum der zur Erzeugung derselben nötigen Menge gibt er $^1/_{10^7}$ an. Grosse Mengen des Zusatzmittels sollen das Leuchten wieder schwächen und schliesslich ganz verhindern.

E. Wiedemann und G. C. Schmidt[2]) untersuchten die Luminescenz anorganischer Körper und fester Lösungen genauer und

1) Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Berl. 1900. 2. 824.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. XVIII. 4. 529.

fanden gleichfalls, dass dieselben durch Körper mit farbigen Oxyden, wie Mangan und Chrom, hervorgerufen werde, dass aber das Lösungsmittel einen grossen Einfluss auf die Luminescenzfarbe habe. So leuchtete Mangansulfat in Baryumsulfat blau, in Magnesiumsulfat intensiv rot, in Calciumsulfat grün, u. s. w.

Es war nun sehr wohl möglich, dass die bunten seltenen Erden gegenüber den farblosen ein ähnliches Verhalten zeigen könnten, und dieses nicht nur in bezug auf die Luminescenz, sondern auch auf das Spektrum.

Die Oxyde des Neodyms und Erbiums in reinem Zustande geben, wie gesagt, kein Spektrum, stellte man jedoch Lösungen oder homogene Mischungen von (den beiden Körpern) Neodym- und Erbiumsulfat in Calciumsulfat im Verhältnis von 1 : 100 dar, so erhielt man in der That die Spektren, die bisher dem Gadolinium- und Yttriumsulfat zugeschrieben wurden.

Die Einzelheiten sind in den Fig. 6 und 7 der Spektraltafel widergegeben. Das Sulfat Fig. 6 (Neodym in Kalk 1 : 100) zeigte in der Vacuumröhre eine schön rote Luminescenz und ein sehr intensives Spektrum, welches aus folgenden 4 Banden besteht:

λ	661—647 rot	599—594	orange
λ	610—600 orange	563—557	gelbgrün

Also genau diejenigen 4 Banden, die bisher auf das Gadolinium bezogen worden waren.

Das Sulfat Fig. 7 (Erbium in Kalk 1 : 100) hatte eine blendend weisse Luminescenz und ein Spektrum, welches die gesamten, der Yttria zugeschriebenen Linien aufwies, nämlich:

λ	672—661 rot	552—546	grün
λ	623—615,5 „	542—550	„
λ	585—575 orange	486—470	blaugrün
λ	575—566 gelb	457—450	blauviolett
λ	566—564 gelbgrün		

Die Linien zeigten von denen des gewöhnlichen Yttriumsulfates nur diejenigen geringen Abweichungen, welche auch durch Zusatz von Kalk zu Yttriapräparaten hervorgerufen werden, nämlich verschwommene Umrisse der Banden und Schwächung der Streifen im Grün.

Es lag nun freilich noch die Möglichkeit vor, dass die angewendeten bunten Erden noch geringe Mengen von Yttrium bezw. Gadolinium enthielten und die Spektren der Kalkmischungen diesen letzteren zuzuschreiben wären. Um dies zu prüfen, verdünnte ich syste-

matisch die reinste Yttria, die für sich nur noch ein schwaches Spektrum gab, und die betreffenden bunten Erden mit der hundert-, tausend- u. s. w. bis zehnmillionenfachen Menge Kalk. Dabei ergab sich, dass die Yttria bereits in der Verdünnung von 1:100 nur noch Andeutungen der gelben Linie λ 573 zeigte, während bei 1:1000 das gesamte Spektrum verschwunden war. Dagegen gab Neodym noch in einer Verdünnung von $1:10^7$, Erbium in einer Verdünnung von $1:10^6$ deutlich erkennbare Spektren (vgl. Fig. 8 und 9 der Spektralt.). Aus diesen Resultaten musste man schliessen, dass das Leuchten der Yttria lediglich durch Spuren von Erbium und Neodym hervorgerufen wird, Spuren, die auf andere Weise eben nicht mehr zu erkennen sind. Es dürfte auch unmöglich sein, ein Yttriumpräparat herzustellen, welches vollkommen spektrumfrei wäre. Beiläufig gesagt, gestatten die Versuche, den Reinheitsgrad der benutzten Yttria zu schätzen. Sie enthielt danach weniger als $^1/_{1000}$ Erbium und $^1/_{10000}$ Neodym.

Der Analogie nach liess sich nun leicht annehmen, dass auch Praseodym ein Luminescenzspektrum geben würde. Es wurde daher eine Lösung von Praseodymsulfat in der hundertfachen Menge Calciumsulfat den Kathodenstrahlen ausgesetzt (vgl. Fig. 10 der Spektralt.). Die hellkarminrote Luminescenz löste sich im Prisma in ein breites Band im Orange von λ 620—581 mit 2 Maxima bei λ 605 und λ 588 auf. Dieses Band entsprach vollkommen dem von Muthmann und Baur für das Lanthansulfat bestimmten (λ 612—581). Darnach durfte man schliessen, dass die Luminescenz des Lanthansulfates durch seinen geringen Gehalt an Praseodym, von dem es niemals völlig befreit werden kann, verursacht sei. Ich verglich nun auch die Spektren des Lanthanoxydes mit einer Lösung von Praseodymoxyd in der hundertfachen Menge Calciumoxyd. Hier schienen allerdings auf den ersten Blick beträchtliche Differenzen zu bestehen (Fig. 11 und 12 der Spektralt.), doch erkennt man bei genauerer Betrachtung, dass diese Differenzen nur in dem Habitus und in der relativen Intensität der einzelnen Linien liegen, dass aber ihre Lage gegeneinander im wesentlichen übereinstimmt. Die Abweichungen müssen dem Einfluss des Lösungsmittels zugeschrieben werden. Nimmt man für Lanthan und Praseodym das gleiche Lösungsmittel, z. B. reinste Yttria, so erkennt man sofort die völlige Analogie des Praseodymspektrums mit dem des Lanthans. Fig. 13 und 14 illustrieren ein Praseodym in reinster Yttria im Verhältniss 1:1000 und ein Lanthan in reinster Yttria 1:100. Die Spektren sind, wie man sieht, so gut wie identisch; ausserdem versetzte ich Lanthanoxyd mit $^1/_{1000}$ Praseodymoxyd, dabei

verändert sich das Spektrum des Lanthans im einzelnen nicht, wird aber bedeutend verstärkt.

Um nun für das Praseodym, ebenso wie dies für das Erbium und Neodym geschehen war, den Beweis zu führen, dass das Spektrum dem Praseodym und nicht dem Lanthan zukomme, wurden Verdünnungen mit Kalk hergestellt. Das Lanthanoxyd zeigt bereits bei einer Verdünnung von 1 : 1000 kein Linienspektrum mehr, sondern nur ein kontinuierliches Spektrum mit Helligkeitsmaximum im Rot. Das Praseodym dagegen zeigte noch in einer Verdünnung 1 : 1 000 000 seine charakteristischen Linien ganz deutlich. Demnach enthält das verwendete Lanthan höchstens $^1/_{1000}$ Praseodym. Wenn man die praseodymhaltigen Kalk- oder Lanthan-Präparate vorher im Wasserstoffstrom erhitzte bis sie vollkommen weiss waren, so fand eine Luminescenz nicht statt. Die Eigenschaft, Luminescenz zu erregen, scheint daher nur dem Praseodymsuperoxyd zuzukommen.

Auch die Spektren der Oxyde des Neodyms und Erbiums in Kalk wurden mit dem Spektrum des Yttriumoxydes verglichen (Fig. 15, 16 und 17 der Spektralt.). Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei den Sulfaten, nur sind die durch das Lösungsmittel hervorgerufenen Abweichungen stärker ausgeprägt. Die Linien erscheinen teilweise ein wenig verschoben, und einige Banden des Erbiums im Kalk sind in der Yttria in eine ganze Reihe einzelner Linien zerlegt.

Ich habe ferner die Spektren der bunten Erden in anderen Lösungsmitteln untersucht, wie dies auch schon Crookes[1]) zu anderen Zwecken gethan hat. Das Aluminiumsulfat, nach Lecoq[2]) ein vortreffliches Lösungsmittel für Chrom, erwies sich als sehr schlechtes für die bunten Erden. Die erhaltenen Spektren waren kaum sichtbar.

Auch Zinksulfat war ungeeignet. Bessere Ergebnisse gaben Baryum- und Strontiumsulfat, obgleich auch sie weit hinter dem Kalk zurückstehen. Fig. 18—20 zeigen die Spektren der drei Sulfate des Neodyms, Erbiums und Praseodyms im Baryumsulfat. Auch Magnesiumoxyd gab leidlich gute Spektren (Fig. 21 der Spektralt.). In diesen Spektren treten gegen die entsprechenden im Kalk ziemlich bedeutende Unterschiede auf, gemäss dem Wechsel des Lösungsmittels.

Die bunten Erden beeinflussen sich aber auch gegenseitig. Von besonderem Interesse ist diese Erscheinung beim Neodym und Erbium in Calcium- und Yttriumsulfat, da diese es hauptsächlich war, die

1) Philos. Trans. 176. 712.

2) Compt. rend. 103. 1107.

Crookes[1]) zu dem Schluss von der Zerlegbarkeit des Yttriums und Gadoliniums führte. Wenn nämlich Neodym- und Erbiumsulfat in Calcium- oder Yttriumsulfat im Verhältnis 1 Nd : 4 Er gelöst werden, so treten beide Spektren vollständig mit gleicher Intensität neben einander hervor. Überwiegt hingegen die Menge des Neodyms, so verschwinden allmählich die beiden roten, die orangefarbene und schliesslich die typische gelbe Linie des Erbiums, und man erhält ein Spektrum, wie es Fig. 22 der Spektralt. zeigt. Verstärkt man jedoch die Menge des Erbiums, so erhält man schliesslich Spektren, in welchen sämtliche 4 Linien des Neodyms fehlen (Fig. 23), und zwar verschwinden zuerst die orangefarbene, dann die gelbgrüne und schliesslich die rote Linie des Neodyms, obgleich die orangefarbenen Banden in den gewöhnlichen neodymhaltigen Mischungen die intensivsten sind, die gelbgrüne die schwächste ist.

Sehr mannigfaltig gestalten sich die Beeinflussungen bei gleichzeitiger Verwendung der Oxyde des Praseodyms, Erbiums und Neodyms (Fig. 24—28).

Ich untersuchte gleichfalls ein Samariumpräparat, welches ich frei von Neodym und Erbium dargestellt hatte, konnte jedoch weder bei Verdünnungen mit Kalk noch mit Yttria neue, dem Samarium eigentümliche Linien bemerken. Die Banden des Neodyms und Erbiums waren noch schwach zu sehen. Dem Samarium scheint daher ein Luminescenzspektrum im sichtbaren Teil nicht zuzukommen; vielleicht besitzt es Linien im Ultraviolett.

Es war aufgefallen, dass die von Eisen befreiten Erden im allgemeinen besser leuchteten als die ungereinigten, und ich konnte bestimmen, dass bereits $^1/_{10}$ % Eisen das Leuchten stark beeinträchtigt, während es durch grössere Mengen ganz verhindert wird.

Das Ergebnis der Untersuchungen lässt sich also dahin zusammenfassen: den farblosen Oxyden und Salzen des Yttriums, Gadoliniums und Lanthans kommen keine Luminescenzspektren zu, wohl aber unter bestimmten Umständen den bunten Erden Neodym, Erbium und Praseodym. Wenn die letzteren in Kalk und Yttria bzw. in deren Sulfaten gelöst vorliegen, so setzen sich ihre Spektren aus den folgenden Linien und Banden zusammen.

1) Journ. Chem. Soc. 55. 272.

Sulfate		Oxyde	
in Yttria	in Kalk	in Yttria	in Kalk
Erbium			
λ 672—661	λ 672—661	λ 671	λ 674—658
623—615	623—615,5	656	631—626
585—575	585—575	634	600—587
575—573	575—566	624	588—582
568—565	566—564	588—579	577—568
552—546	552—546	572—568	565—556
544—540	542—540	564	554—539
490—484	486—470	562	492—479
474	457—450	553—541	456
458—452		535	
		526—520	
		494—479	
		mit zahlr. Maxima	
		460—454	
Neodym			
λ 658—645	λ 661—647	λ 615	λ 619—614
610—601	610—600	608	609—606
600—596	599—594	574	577—573
562—557	563—557	568	570—566
Praseodym			
λ 612—581	λ 620—581	λ 651—644	λ 651—644
	mit 2 Maxima bei 612—600 u. 588	639—627	636—632
		623—613	623—613
		564—560	598—591
		555—544	565—557
		541—537	544
		529—521	539
			526
			514—507
			498, 491, 489
			486, 481

Es erübrigt noch zu bemerken, dass die Spektren bei einem Gehalt von $^1/_{10}$—1 % am besten entwickelt sind, bei 5 % schon stark nachlassen und bei 10 % meist erlöschen.

Es sei mir noch gestattet, Herrn Privatdozent Dr. E. Baur, unter dessen Leitung ich diesen speziellen Teil meiner Arbeit ausführte und mit dem gemeinschaftlich ich denselben in den Berichten XXXIV, 12 veröffentlichte, an dieser Stelle für seine Liebenswürdigkeit meinen besten Dank auszusprechen.

Teil II.

Darstellung der für die spektralanalytischen Untersuchungen nötigen Präparate und reinen Gadoliniums.

a) Yttria.

Die Yttria wurde zuerst im Jahre 1794 von Gadolin in dem 1788 von Arrhenius in Ytterby gefundenen Gadolinit entdeckt und im Jahre 1842 von Mosander[1]) als ein Gemisch von drei Erden Yttria, Erbium- und Terbiumoxyd bezeichnet. Als Yttria bezeichnet er das weisse Oxyd dieses Gemisches, welches farblose Salze gibt. Durch Glühen der Nitrate stellten Bahr und Bunsen[2]) eine verhältnismässig reine Yttria dar und bestimmten ihr Atomgewicht zu 30,85 für R_2O = 92,55 für R_2O_3. Cleve[3]) bestimmte das Atomgewicht zu 89,02 (R_2O_3). Er bediente sich zur Reinigung der Yttria der Krystallisationen mit Ameisensäure und teilweise der fraktionierten Fällungen mit Ammoniak. Im Jahre 1898 unterwarf Urbain die Erden der Yttergruppe einer eingehenden Untersuchung. Er benutzte zur Trennung der Yttria von den übrigen Erden dieser Gruppe ein neues Verfahren,[4]) indem er aus Baryumäthylsulfat nnd den Sulfaten der Erden, die gut krystallisierenden Äthylsulfate derselben darstellte, und diese fraktioniert aus Alkohol krystallisieren liess. Das Didym scheidet sich hierbei zuerst ab, sodann die Yttria uud schliesslich die Erbinerden. Er bestimmte auch das Atomgewicht der Yttria etwas niedriger als die früheren Autoren zu 88,6. Muthmann und Böhm[5]) stellten reine Yttria dar, indem sie die Erdgemische in Chromsäure

1) The Lond. Edinb. and Dubl. phil. Mag. Oct. 1843. p. 251.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 137. 1. 1.
3) B. Soc. Ch. 18. 885.
4) Compt. rend. 126. 835 ff.
5) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 33. 42—49.

lösten und fraktioniert mit Kaliumchromatlösung fällten. Ihre Yttria hatte das Atomgewicht 88,97.

Zur Darstellung von reiner Yttria war mir von Herrn Professor Muthmann ein Material zur Verfügung gestellt, welches aus Abfällen von der Fabrikation der Thor-Cer-Körper bestand. Das Oxyd besass eine gelbe, das Oxalat eine schwach rosa Farbe, die Lösung wies die Absorptionsstreifen des Neodyms, Praseodyms, Erbiums und Samariums auf.

Um aus diesem Material in kurzer Zeit eine verhältnismässig reine Yttria zu erhalten, ist die erwähnte Chromsäuremethode von Muthmann und Böhm wohl eine der besten und bequemsten. Die Lösung der Erdoxyde in ganz reiner Chromsäure wurde mit Wasser verdünnt und zwar so, dass je 100 g Oxyd auf 5 l kamen. Die überschüssige Chromsäure wurde nun durch Zusatz von Kaliumchromat bis zur beginnenden Trübung neutralisirt und die Flüssigkeit in 8—10 l fassenden Kolben auf dem Wasserbade erwärmt. Gleichzeitig wurde die Flüssigkeit durch einen Dampfstrom in heftiger Bewegung erhalten. Ein Teil des Dampfstromes diente ausserdem dazu, mittels eines Zerstäubers verdünnte, 2,5 proc. Kaliumchromatlösung in sehr fein verteiltem Zustande in die Flüssigkeit zu blasen. Auf dies Weise wurde die ganze Menge der Erden in 14 Fraktionen geteilt.

Die erste Fraktion bestand aus einem schön roten Chromat mit gut und regelmässig ausgebildeten rhombischen Blättchen. Das Oxyd war fast rein weiss. Es enthielt fast das gesamte Thorium. Das Chromat der zweiten Fraktion war graugrün, das Oxyd dunkelchokoladenbraun. Diese Fraktion enthielt die Hauptmenge des Didyms. In den folgenden Fraktionen wurde die Farbe der Chromate immer heller und zuletzt hellgoldgelb, während die braune Farbe der Oxyde bereits nach der vierten Fraktion einer schwach rosa bis gelben Farbe Platz gemacht hatte. Diese Färbung verschwand bei weiterem Fraktionieren nur ganz allmählich und sogar die letzte Fraktion hatte noch einen leichten Stich ins Rosa. Das spektroskopische Verhalten war folgendes: Das Oxyd der Fraktion 2 zeigte am stärksten die Banden des Neodyms und des Praseodyms und daneben eine schwache Andeutung der Banden des Samariums. Fraktion 3 zeigte die Banden des Neodyms am intensivsten, während Praseodym wesentlich zurückgegangen war. In dieser Fraktion war auch das Erbiumspektrum bereits schwach vertreten. In der 4. Fraktion sind Praseodym und die letzten Reste des Samariums gänzlich verschwunden, während Neodym und Erbium ungefähr gleich intensiv sind. Von da ab nimmt das Spektrum des

Erbiums stetig zu, dasjenige des Neodyms stetig ab, und ist in der 9. Fraktion vollständig verschwunden. Von der 8. Fraktion ab lässt auch die Intensität der Erbiumlinien nach und in der Endfraktion ist nur noch eine äusserst schwache Andeutung derselben zu sehen.

Um eine möglichst grosse Ausbeute zu erzielen, wurde sämtliches neodymfreie Material, beginnend mit der 9. Fraktion, mit Ammoniak fraktioniert gefällt, bis es den Reinheitsgrad der nächst folgenden Chromsäurefraktion hatte, dann mit dieser vereinigt und wieder mit Ammoniak fraktioniert, u. s. w. von Fraktion zu Fraktion, bis eine grosse Menge Material von dem Reinheitsgrad der letzten Chromsäurefraktion vorhanden war.

Das Fraktionieren mit Ammoniak geschah folgendermassen: Das ganze Material wurde in Portionen zu 30 g geteilt. Je eine solche Portion wurde in Salzsäure gelöst, auf 2 l Wasser verdünnt, genau neutralisiert und aus einem Tropftrichter stark verdünnte Ammoniaklösung zugetröpfelt, während die Flüssigkeit durch einen gläsernen Rührer in ständiger Bewegung gehalten wurde. Die Menge des Ammoniaks wurde so bemessen, dass sie ungefähr der Hälfte der Oxydmenge entsprach. Die korrespondierenden Fraktionen der einzelnen Portionen wurden wieder zu je 30 g vereinigt und mittels Ammoniak in 2 Teile zerlegt u. s. w. Bei dieser Methode reichert sich das Erbium in den Fällungen die Yttria in den Laugen an.

Die Gesamtmenge der Erden, die den Reinheitsgrad der letzten Chromsäurefraktion besass, wurde nach der oben beschriebenen Methode vermittelst Ammoniak von den letzten Erbiumresten befreit. Nach 10 Manipulationen war in den Endlaugen keinerlei Absorption, auch nur andeutungsweise, zu entdecken. Das Oxyd hatte eine fast rein weisse Farbe. Das Atomgewicht desselben wurde bestimmt und betrug 92. Es war also anzunehmen, dass diese Yttria noch mit einer geringen Menge einer farblosen Erde von höherem Atomgewicht verunreinigt sei. Um diese zu entfernen, bediente ich mich einer Methode, die von Benedicks[1]) zur Reinigung des Gadoliniums benutzt worden ist: das Krystallisieren der Nitrate.

Die salpetersaure Lösung der Nitrate wird in einer Schale so lange eingedampft, bis sich eine leichte Krystallhaut an der Oberfläche zu bilden beginnt. Man löst dieselbe mit ein paar Tropfen Wasser wieder auf und lässt erkalten. Die Krystalle bilden sich nur äusserst langsam, oft erst nach 8—10 Stunden, und es ist ratsam, durch Ein-

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22. 393—421.

tragen kleiner Kryställchen die Krystallisation zu beschleunigen. Auch muss man darauf achten, dass die Fraktionen stets etwas sauer gehalten werden, weil sich sonst leicht beim Konzentrieren der Lösung basisches Nitrat abscheidet. Es ist deshalb vorteilhaft, die Fraktionen, die die Krystalle enthalten, nicht mit Wasser, sondern mit stark verdünnter Salpetersäure in Lösung zu bringen. Die Fraktion wurde zehnmal wiederholt und das Atomgewicht des ersten und letzten Gliedes dieser Reihe bestimmt. Für das erste Glied (Krystalle 1) erhielt ich das Atomgewicht 96,4, für das letzte Glied (Lauge 10) das Atomgewicht 88,65. Die Erde mit dem höheren Atomgewicht reichert sich also in den Krystallen, die Yttria in den Mutterlaugen an.

Die Erde mit dem Atomgewicht 88,65 war rein weiss und gab in einer 5 cm dicken Schicht und 20 proc. Lösung keinerlei Absorptionsbanden, in einer dickeren Schicht Andeutungen von Erbiumbanden. Es war also eine verhältnismässig reine Yttria.

Die Atomgewichtsbestimmungen wurden nach Angaben von Krüss[1]) ausgeführt. Die Oxyde wurden vor der Bestimmung sorgfältig gereinigt.

Die Hauptverunreinigungen bestanden in Platin, Eisen, Kalk, Aluminium. Die Oxyde wurden daher in Säure gelöst. Der Überschuss der letzteren mit Ammoniak abgestumpft und 6 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Abfiltrieren und Einengen der Lösung wurde mit Ammoniak bei Gegenwart von Chlorammonium gefällt, abfiltriert, gewaschen, gelöst, ein zweites mal mit Ammoniak gefällt, nochmals ordentlich ausgewaschen, wieder gelöst und schliesslich aus nicht zu saurer Lösung mit reinster Oxalsäure gefällt und das gut ausgewaschene Oxalat verglüht. Diese Manipulationen genügten nicht immer, um die letzten Spuren von Eisen zu entfernen. Wenn daher die Lösung der Oxyde noch Eisenreaktion zeigte, so wurde die salzsaure Lösung durch Einengen zum Krystallisieren gebracht. Hierbei bleibt das Eisen noch in Lösung, wenn sämtliche Erde auskrystallisiert ist.

Je 02,—0,4 g der gereinigten Oxyde wurde nun in einem Porzellantiegel bis zur Gewichtskonstanz erhitzt, um der Abwesenheit von Kohlensäure oder Feuchtigkeit gewiss zu sein. Diese Oxyde wurden mit grösster Vorsicht mit ein paar Tropfen Wasser angefeuchtet und dann so viel verdünnte Salzsäure zugegeben, als zum Lösen er-

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie. 3. 44—59.

forderlich war. Hierauf wird auf einer ca. 5 mm dicken Eisenplatte über kleiner Flamme erhitzt, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Man gibt dann aus einer kleinen Pipette vorsichtig 1—2 ccm verdünnte Schwefelsäure zu und lässt auf der Eisenplatte über ganz kleiner Flamme bis zur Krystallisation der Sulfate abrauchen. Ist dieses geschehen, so verstärkt man die Flamme. Wenn keine Schwefelsäuredämpfe mehr auftreten, bringt man die Flamme schliesslich bis dicht unter die Eisenplatte. Nach einiger Zeit bringt man den Tiegel auf ein Thondreieck und erhitzt über freier, zuerst kleiner Flamme, die allmählich immer grösser gemacht wird, ohne jedoch näher als 2—3 cm an den Tiegelboden herangebracht zu werden. Ein 4- bis 6 stündiges Erhitzen war meist genügend und ergab die zweite Wägung fast immer Konstanz.

Krüss gibt in der oben erwähnten Arbeit an, dass die Sulfate bei 350° sich nicht veränderten, während bei 450° Zersetzung eintrat. Ich habe beobachtet, dass die Zersetzungstemperatur bei den verschiedenen Erden verschieden ist. So wird Yttriumsulfat bereits bei ziemlich niedrigen Temperaturen leicht teilweise in Oxyd verwandelt, während ich Neodympräparate bis zur beginnenden Rotglut erhitzen konnte, ohne dass auch nur der geringste Gewichtsverlust eintrat.

Zu meinen spektralanalytischen Untersuchungen bediente ich mich, ausser der oben erwähnten Yttria, noch einer anderen, ausserordentlich reinen, von Herrn Postius dargestellten. Ihre Darstellung hat Herr Postius mitgeteilt. Ihr Atomgewicht war 88,45.

Erbium.

Die alte Yttria wurde von Mosander in drei Oxyde Yttria, Terbium, Erbium zerlegt. Das Terbium war durch seine rosafarbene Salze und rosafarbenes Oxyd charakterisiert. Ihm wurde von Marignac später der Name Erbium zugelegt, welchen es beibehalten hat. Im Jahre 1878 schied Marignac[1]) daraus das Ytterbium ab, ein farbloses Oxyd mit farblosen Salzen und sehr hohem Äquivalent, und im Jahre 1879 Nilson[2]) das Scandium, das Ekabor Mendelejeffs, ein gleichfalls farbloses Oxyd mit sehr niedrigem Äquivalent. Noch in demselben Jahre gelang es Cleve,[3]) den von Ytterbium

1) Compt. rend. 87. 578.
2) Compt. rend. 88. 645—648.
3) Compt. rend. 89. 478.

und Scandium befreiten Rest, gestützt auf spektralanalytische Untersuchungen, in drei Komponenten zu zerlegen, denen er den Namen Erbium, Thulium und Holmium beilegte. Lecoq de Boisbaudran[1]) bestätigte die Resultate von Cleve und erklärte das Holmium für identisch mit dem Philippium von Marignac und dem X von Soret. Cleve[2]) bestimmte die Atomgewichte der drei Erden: Thulium Maximum 170,7, Erbium 166,23, Holmium 162.

Ich machte den Versuch, aus dem mir zu Gebote stehenden Material Erbium zu isolieren, es ist mir jedoch nur gelungen, dasselbe bis zu ca. 50 % anzureichern, da ich ein weiteres Fraktionieren wegen Mangels an Matrieal unterlassen musste.

Die Hydroxyde, die bei der Darstellung der reinen Yttria zuerst durch Ammoniak gefällt waren und deren Lösung deutlich die Absorptionsstreifen des Erbiums, dagegen keine Andeutung von Praseodym- und Neodymbanden zeigte, wurden vereinigt. Da ihre Menge nicht sehr gross war, so musste ich vom Fraktionieren mit Ammoniak, welches eine starke Zersplitterung des Materials herbeiführt, absehen. Ich hatte beobachtet, dass beim unvollständigen Fällen der Oxalate mit Oxalsäure aus stark saurer Lösung, die Oxyde der gefällten Erden stets viel erbiumreicher waren, als die in Lösung gebliebenen. Dieses Verhalten habe ich mit gutem Erfolg zur Anreicherung des Erbiums benutzt.

Ich machte zuerst den Versuch, mit grossen Verdünnungen zu arbeiten, indem ich die stark sauere Nitratlösung in grossen Kolben verdünnte und auf einem Asbestteller bis zum Sieden erhitzte, die Flüssigkeit durch einen Rührer in Bewegung hielt und verdünnte Oxalsäure zutropfen liess. Die auf diese Weise erzielten Resultate waren jedoch nicht sehr befriedigend, da die Mengen der gefällten Oxyde, selbst bei Anwendung von viel Oxalsäure, sehr klein waren. Deshalb wurde der Versuch in grösseren Konzentrationen wiederholt.

Die 10 proc., stark sauere Lösung der Nitrate wurde in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt und starke siedende Oxalsäure zugegeben bis eben ein bleibender Niederschlag oder Trübung sich zu bilden begann. Dann wurde das Kölbchen unter heftigem Umschwenken rasch abgekühlt, wobei sich die Oxalate als äusserst feines Krystallpulver abschieden. Das Filtrat von den Oxalaten wurde bis auf das anfängliche Volumen eingeengt und wiederum wie oben behandelt.

1) Compt. rend. 89. 516.
2) Compt. rend. 91. 328 u. 381.

Die erste Fällung enthielt das Erbium bereits in ziemlich bedeutenden Mengen; aus der zweiten Fällung wurde durch zweimaliges Fraktionieren noch eine geringe Menge gleich erbiumreichen Materials abgeschieden und die vereinigten Oxyde dieser beiden erbiumreichen Fraktionen wiederum mit Oxalsäure behandelt. Die hierbei erhaltene erste Fällung war sehr erbiumreich. Sie enthielt, soweit man aus ihrem Atomgewicht, 125, schliessen konnte, annähernd 50 % Erbium, während das Ausgangsmaterial kaum 10 % enthalten hatte. Zieht man nun in Betracht, dass die einzelne Fraktion nur wenige Minuten in Anspruch nimmt, dass die Oxalalate bloss abgesaugt und verglüht zu werden brauchen, und dass man so bei hinreichendem Material in einem Tage eine ganze Reihe solcher Fraktionen ausführen kann, so wird man leicht einsehen, dass diese Methode der umständlichen Ammoniakmethode zur Darstellung des Erbiums entschieden vorzuziehen ist. Ich fand später, dass bereits Crookes[1]) sich einer ähnlichen Methode zur Abscheidung des Terbiums bedient hatte. Er liess zu der stark saueren, kochend heissen Nitratlösung der Erden so lange Oxalsäure zutropfen, bis eine Trübung entstand, entfernte sodann die Trübung durch Zusatz kochender Salpetersäure und liess langsam erkalten. Hierbei scheiden sich die Oxalate in grossen Krystallen aus, die häufig noch Mutterlauge einschliessen, während die Krystalle, die ich nach meiner Methode erhielt, überaus fein waren. Thatsächlich waren die von mir erzielten Resultate besser als diejenigen nach der Methode von Crookes, mit der ich gleichfalls Versuche anstellte.

Wenn es mir nun auch nicht gelang, ein reines Erbium darzustellen, so konnte ich mir doch einigen Aufschluss über die Zerlegbarkeit des Erbiums verschaffen.

Ich hatte während des Fraktionierens mit Ammoniak und mit Oxalsäure eine Veränderung im Erbiumspektrum nicht entdecken können, dagegen zeigt mein Erbiumpräparat wesentliche Unterschiede gegen ein Erbium, welches von Hrn. Prof. Cleve herrührte, wie aus der nachstehenden Tab. I ersichtlich ist. Ausserdem erhielt ich aus einem andern terbiumreichen Material, welches weiter unten besprochen wird, Spektren, welche mit dem Holmiumspektrum Sorets Ähnlichkeit haben, in welchen aber vor allem die Bande λ 454—449 stark hervortritt und ihre Intensität gleichzeitig mit der Intensität der Terbiumfarbe zunimmt. Tab. II zeigt das Spektrum meiner Terbiumpräparate, ver-

1) Philos. Trans. 174 b. 911.

glichen mit dem Holmiumspektrum eines von Herrn Prof. Nilson stammenden Präparates und dem von Soret[1]) angegebenen.

Tab I.

Cleves Material		Erbiumspektrum nach Messungen von Thalén[2])		mein Material	
				λ 668–666	schwach
λ 654–651	mittelstark	λ 654–651	mittelstark	654–651	mittel
643	„	643	sehr fein	651–647	deutlich
549	sehr schwach	—		—	
541	stark	541	fein	541,5–540	fein
537	zieml. stark	537	„	—	
526–519	sehr stark	526–519	sehr stark	523,5 – 522,5 – 518,5	s.stark
495–489	„ „	495–489	Schatten	—	
489–483	„ „	489–486	stark	487,7–486,5	sehr stark
458–447	„ „	458–447	sehr stark	451,5–447	„ „

Tab. II.

Sichtbarer Teil d. Holmium-spektrums nach Soret[3])		Nilsons Präparat		mein Terbiumpräparat	
		λ 654	sehr schwach		—
λ 640,4	charakterist.	640	deutlich	λ 640	undeutlich
536,3	„	536	„	536	„
485,5	matt	522	sehr schwach	522	„
474,5		—		—	
453–449		454–449	stärkste Linie	454 – 449	ausserordentl. st.
430	zweifelhaft	—		—	
414,5		—		—	

Auffallend ist die Intensität der Bande λ 454–449 in meinem Material, während die anderen als charakteristisch bezeichneten Linien nur schwach sind oder fehlen (vgl. Teil III dieser Arbeit „Terbium“).

Bei meinen spektralanalytischen Untersuchungen der Kathodolumineszenzspektren bediente ich mich noch eines andern Erbiummaterials, welches aus dem Laboratorium des Herrn Prof. Cleve stammte und ausserordentlich rein war.

1) Compt. rend. 91. 326–328, 378.
2) Compt. rend. 89. 478–480.
3) Compt. rend. 91. 326–328, 378.

Darstellung von Gadoliniumoxyd.

Das Gadolinium wurde im Jahre 1880 von Marignac[1]) im Samarskit entdeckt und Yα benannt. Er schied es aus dem Erdgemisch durch Abtreiben der Nitrate aus und trennte es von dem Samarium, welches er Yβ nannte, durch Fraktionieren mit Kaliumsulfat. Er charakterisierte dieses Oxyd dadurch, dass es das höchste Atomgewicht hat unter denjenigen Erden, die ihm in ihrem Verhalten zu Kaliumsulfat benachbart sind. Die Untersuchungen von Marignac wurden durch Lecoq de Boisbaudran[2]) wiederholt, die Existenz des Yα bestätigt und ihm mit Zustimmung von Marignac der Name Gadolinium gegeben. Crookes[3]) untersuchte ein von ihm selbst dargestelltes Gadolinium auf Kathodoluminescenz und stellte ein Spektrum mit drei Linien, einer im Rot und zwei im Orange fest. Er schloss aus dem spektroskopischen Verhalten auf die Zerlegbarkeit des Gadoliniums in drei Komponenten. Bettendorf[4]) stellte durch Anwendung der von ihm modifizierten Kaliumsulfatmethode reines Gadolinium dar und bewies die Einheitlichkeit und Reinheit durch die Konstanz der Atomgewichte und die unveränderte Löslichkeit der einzelnen Fraktionen in gesättigter Kaliumsulfatlösung. In letzter Zeit erhielt Benedicks[5]) reines Gadoliniumoxyd durch Krystallisieren der Nitrate und stellte eine grosse Reihe von Salzen desselben dar. Er teilt die von Lecoq Crookes gegenüber vertretene Ansicht, dass die Kathodoluminescenz des Gadoliniums lediglich durch Verunreinigungen hervorgerufen werde.

Die von den einzelnen Autoren angegebenen Atomgewichte sind folgende:

Marignac	156,75
Lecoq	155,9
Cleve	155
Bettendorf	156,33
Benedicks	156,38

Zur Darstellnng des Gadoliniumoxyds wurde mir von Herrn Prof. Muthmann ein Material zur Verfügung gestellt, welches von Herrn Ludwig Weiss aus den Chromsäureendfraktionen von vielen Kilogramm Monazit hergestellt war. Die Endfraktionen waren wiederum

1) Compt. rend. 90. 899.
2) Compt. rend. 102. 647.
3) Chem. News 54. 39, 155. Journ. Chem. Society 275.
4) Ann. d. Chem. u. Pharm. 270. 376.
5) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22. 393.

mit Chromsäure verarbeitet worden und daraus wiederum die Endfraktionen genommen. Dieses Verfahren wurde einigemal wiederholt. Die letzten Endfraktionen bildeten mein Material. Dasselbe hatte eine stark gelbe Farbe und zeigte im Absorptionsspektrum die Banden der Erbiumkomponenten, des Samariums und des Neodyms dagegen auch in stärkster Schicht keine Linien des Praseodyms. Dieses Material wurde nun wie folgt verarbeitet (vgl. die am Schluss beigefügte schematische Darstellung des Ganges der Fraktionierung Tab. III).

Nach sorgfältiger Reinigung besass ich im ganzen nur 87 g. Es ist leicht einzusehen, dass, um aus einer so geringen Menge die einzelnen Komponenten abzuscheiden, eine ausserordentliche Sorgfalt im Arbeiten notwendig war. Ich war auch bald überzeugt, dass durch die gewöhnliche Art des Fraktionierens das Material binnen kurzem in lauter kleine Portionen zerlegt sein würde, bevor es möglich war, eine definitive Trennung herbeizuführen.

Bevor ich jedoch zu den Einzelheiten des Ganges der Arbeit übergehe, will ich noch die Trennungsmethoden erwähnen, deren ich mich bediente. Es waren die Ammoniak-, die Oxalsäure- und die Kaliumsulfatmethode. Die beiden ersteren sind bereits früher beschrieben worden.

Die Kaliumsulfatmethode diente hauptsächlich zur Abscheidung des Didyms und Samariums von den übrigen Erden. Sie ist von Mosander zuerst angewendet worden. Später untersuchte Marignac[1]) die Löslichkeitsverhältnisse der Kaliumsulfatdoppelsalze in gesättigter Kaliumsulfatlösung.

Auch Lecoq de Boisbaudran[2]) und Bettendorf[3]) bedienten sich dieser Trennungsmethode, letzterer in etwas modifizierter Form. Im allgemeinen hielt ich mich an die Angaben Bettendorfs. Vor allem aber unterschied ich je nach dem Zweck, den ich verfolgte, zwei Methoden:

I. Kam es mir darauf an, eine grössere Menge Material in kurzer Zeit in zwei Teile zu teilen, von welchem der eine die Hauptmenge der farblosen Erden, der andere die Hauptmenge des Neodyms und Samariums enthielt, so wurde folgendermassen verfahren:

Die neutrale, oder nur sehr schwach saure, konzentrierte Lösung der Nitrate wurde in einen 4 l fassenden Kolben gebracht, der mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung angefüllt war und dessen Boden mit

1) Compt. rend. 90. 899.
2) Compt. rend. 102. 398.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 256. 160.

Krystallen dieses Salzes bedeckt war. Die Flasche wurde bis obenhin voll Kaliumsulfatlösung gefüllt, verschlossen, versiegelt und umgestülpt. Letzteres hat den Zweck, ein Festsetzen des gebildeten Niederschlags am Boden des Gefässes zu verhindern. Die Abscheidung des Doppelsalzes beginnt sofort. Sobald sich die Flüssigkeit geklärt hat, was 1—2 Stunden in Anspruch nimmt, wird abgesaugt. Bei 4 l Flüssigkeit gingen jedesmal ca. 10 g Erden in Lösung. Der Niederschlag wurde aufgeschlossen (wie weiter unten beschrieben wird), in Nitrat verwandelt und daraus wiederum 10 g herausgeholt. Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, als die in Lösung gehenden Oxyde gar nicht oder nur schwach die Absorptionsstreifen des Neodyms und Samariums zeigten. Man hatte dann das Material in die gewünschten zwei Teile zerlegt; der erste, bestehend aus der Summe der in Lösung gegangenen Erden, der zweite bestehend aus dem ungelöst gebliebenen Teil.

II. Wenn es aber darauf ankam, aus einem Material, welches noch Neodym und Samarium enthielt, die farblosen Erden vollkommen frei von diesen beiden zu erhalten, unbeachtet der geringen Ausbeute und des Zeitverlustes, so wurde folgendermassen verfahren:

Je nach der Menge des Materials wurde ein 1—2 l fassender Kolben mit konzentrierter Kaliumsulfatlösung nur halb gefüllt. Der Boden wurde mit Krystallen bedeckt, die konzentrierte, neutrale Lösung der Nitrate hineingebracht, die Flasche verschlossen und drei Tage lang mit geringen Unterbrechungen auf einer Schüttelmaschine geschüttelt. Es ging dann fast die gesamte Erde in den Niederschlag und in Lösung blieben bloss 1—$^1/_2$ g. Diese waren jedoch stets vollvollständig frei von Neodym und Samarium, auch wenn dieselben in ansehnlicher Menge in dem Ausgangsmaterial enthalten waren. Enthielt das Material keine farblosen Erden, Terbium oder Erbium mehr, so ging überhaupt nichts oder nur minimale Spuren in Lösung. Die Behandlung konnte so oft wiederholt werden, bis sämtliche Erden des ersten Teiles entfernt waren, doch nahmen dann diese Manipulationen selbst bei geringer Menge von Material Monate in Anspruch.

Über die Behandlung der erhaltenen Lösungen und Fällungen muss noch folgendes bemerkt werden: Die Lösungen wurden einfach mit Ammoniak versetzt, die ausgefallenen Hydroxyde abfiltriert, gelöst, mit Oxalsäure gefällt und die Oxalate verglüht. Die Doppelsulfate dagegen waren mit Wasser nur schwierig in Lösung zu bringen. Bettendorf behandelte sie mit verdünnter Salzsäure, doch ist eine sehr grosse Menge Säure und stundenlanges Erhitzen notwendig, um alles in Lösung zu bringen. Ich schloss deshalb mit Natriumkarbonat auf.

Zu dem Doppelsalze wurde etwa die gleiche Menge Natriumkarbonat und wenig Wasser gegeben und einige Zeit zum Sieden erhitzt. Hierbei geht das Doppelsulfat vollständig in ein basisches Karbonat über, welches sich im Überschuss des Natriumkarbonates grösstenteils wieder auflöst. Nun wird Salzsäure zugegeben bis keine Kohlensäureentwickelung mehr stattfindet; die Erden fallen zuerst wieder als Karbonate aus und gehen dann im Überschuss von Salzsäure wieder in Lösung. Wenn noch ein ungelöster Rückstand zurückbleibt, so wird dieser nochmals mit Soda gekocht, andernfalls werden sofort mit Ammoniak aus der salzsauren Lösung die Erden ausgefällt, abfiltriert, gelöst, mit Oxalsäure gefällt und die Oxalate verglüht.

Die Gesamtmenge des mir zu Gebote stehenden Materials wurde nach der Methode I mit Kaliumsulfat behandelt, um es in die beiden Gruppen: Yttria, Erbium, Terbium, Gadolinium einerseits und Neodym und Samarium andererseits zu zerlegen. Hierzu bedurfte es im ganzen vier Fraktionen. Die vier Lösungen bildeten zusammen die erste Gruppe und betrugen 45 g Oxyde; der ungelöste Rest bildete die zweite Gruppe und betrug 42 g (vgl. Gabel 1 der Tab. III).

Die Oxyde der Gruppe 1 zeigten nur noch ganz schwach die Banden des Neodyms und Samariums. Sie wurden durch eine Reihe von Ammoniakfraktionen in zwei Teile zerlegt, von denen der eine im Spektralapparat nicht die geringsten Spuren von Erbium, der andere keine Spur von Neodym und Samarium mehr zeigte. Um einen Verlust am Material zu vermeiden, fraktionierte ich nach dem in Tabelle IV am Schluss der Abhandlung angegebenen Schema wie folgt:

Die Oxyde wurden durch Ammoniak in zwei gleiche Teile geteilt, eine Fällung und eine Lauge, und sowohl Fällung als Lauge durch Ammoniak gleichfalls in je zwei Hälften. Auf diese Weise erhielt man eine Reihe von vier Gliedern. Die beiden mittelsten Glieder wurden nun weiter verarbeitet und immer diejenigen Teile, die dem ersten oder vierten Gliede in bezug auf ihr spektralanalytisches Verhalten entsprachen, mit diesen vereinigt. So erhielt man eine Trennung des gesamten Materials in zwei Hälften, die bereits vier Fraktionen auseinanderlagen. Jede dieser beiden Hälften wurde wiederum geteilt. Die äussersten Glieder lagen jetzt bereits sechs Fraktionen auseinander und die dazwischen liegenden Glieder wurden wiederum so lange verarbeitet, bis ihre Gesamtmenge mit den beiden äusseren vereinigt war. So gelang es, durch eine Reihe von 36 Fraktionen die oben erwähnte Trennung des Materials in zwei gänzlich verschiedene Hälften ohne den geringsten Verlust herbeizuführen.

Die grosse Zahl der zu einer solchen Trennung nötigen Fraktionen erklärt sich leicht, wenn man bedenkt, dass die Anzahl der Manipulationen, die nötig ist, um die inneren Glieder auf die Reinheit der äusseren zu bringen, stets grösser wird, je weiter sich die äusseren von einander entfernen.

Die Trennung ist durch Gabel 2 der Tab. III angedeutet, die Anzahl der erforderlichen Manipulationen durch die entsprechende Zahl und ein Sternchen bezeichnet.

Da das Gadolinium stärker basisch als Erbium ist, so war anzunehmen, dass es im zweiten Teile der Trennung, der frei von Erbium und von weit weniger gelber Farbe war, enthalten sein würde. Dieser Teil wurde daher abermals mit Ammoniak nach dem oben erklärten Schema fraktioniert. Es wurden im ganzen 40 Manipulationen ausgeführt; bei der letzten Fraktionsreihe wurden jedoch die einzelnen Glieder nicht in zwei, sondern in drei Gruppen vereinigt und zwar nach Massnahme ihrer Atomgewichte (Gabel 3 der Tab. III).

In die erste Gruppe kamen die Oxyde mit dem Atomgewicht 125 — 139. Diese waren zu stark mit Yttria verunreinigt, um eine Verarbeitung auf Gadolinium lohnend zu machen. Es waren im ganzen 10 g gelb gefärbter Oxyde, die fast frei von Absorptionsbanden waren. In die mittelste Gruppe kamen die Fraktionen 140 – 147, zusammen 10 g. Diese Oxyde waren schwächer gelb gefärbt und wiesen die Samariumlinien deutlich, die Neodymlinien undeutlich auf. Die dritte Portion zeigte die Neodymbanden sehr stark und daneben schwach die Samariumbanden. Es waren im ganzen 5 g Oxyde mit der graublauen Färbung, die dem Neodym eigentümlich ist.

Das hohe Atomgewicht der zweiten Gruppe liess auf einen hohen Gehalt an Gadolinium in demselben schliessen, da dasselbe jedenfalls nicht von der verhältnismässig immerhin geringen Menge Samarium herrühren konnte. Das Gadolinium war also in dieser Gruppe einerseits durch Yttria, andrerseits durch Samarium und Neodym in geringen Mengen verunreinigt. Dass es nicht leicht sein könnte, aus 10 g eines Gemisches von vier verschiedenen Erden die eine herauszuholen, war im voraus ersichtlich. Die Angaben von Marignac,[1]) dass Yttria in weniger als 100, Gadolinium in ca. 200 Teilen Kaliumsulfatlösung löslich sei, während Samarium erst in 400 und Neodym so gut wie unlöslich sind, veranlassten mich, die Kaliumsulfatmethode anzuwenden, und zwar die Methode II.

1) Compt. rend. 90. 899.

Die konzentrierte neutrale Lösung der Nitrate wurde jedesmal mit 500 cm konzentrierter Kaliumsulfatlösung drei Tage lang heftig geschüttelt, wobei der Reihe nach in Lösung gingen:

I	0,46 g	Oxyd	—	Atomgewicht f. R_2O_3	117,8	frei von Neod. und Samarium
II	0,474 g	„	—	„ „	121,15	
III	0,624 g	„	—	„ „	142,7	
IV	0,472 g	„	—	„ „	150,8	
V	0,45 g	„	—	„ „	153,7	
VI	0,44 g	„	—	„ „	154,78	

Die sämtlichen Oxyde dieser Reihe waren vollkommen frei von Absorptionsspektren. Die ersten Glieder waren stark gelb gefärbt, die letzten nur noch sehr schwach. Das letzte Glied, mit dem Atomgewicht 154,78, kam dem Gadolinium am nächsten, für welches die Angaben der verschiedenen Autoren folgende sind: Marignac 156,75, Lecoq de Boisbaudran 155,9, Cleve 155, Bettendorf 156,33 Benedicks 156,38. Unzweifelhaft war mein Präparat noch durch geringe Mengen von Yttria verunreinigt.

Der Rest, der mit Kaliumsulfatlösung nicht in Lösung gegangen war (7 g), wurde nochmals einer Behandlung mit demselben unterworfen. Es war aber nicht möglich, daraus noch weiter samariumfreies Material in Lösung zu bringen. Es gelang mir jedoch, durch einmalige Anwendung der Kaliumsulfatmethode I die geringen Mengen von Neodym vollständig und den grössten Teil des Samariums daraus zu entfernen. Aus dem so dargestellten, schwach samariumhaltigen Material (3 g) konnte ich durch eine lange Reihe äusserst sorgfältig ausgeführter Ammoniaktrennungen schliesslich $^1/_2$ g samariumfreien Oxyds erhalten und dessen Atomgewicht bestimmen. Die Bestimmungen ergaben:

I 0,2201 g Oxyd gaben
0,3666 g Sulfat

Differenz 0,1465 g, daraus Atomgewicht 156,3

II 0,2444 g Oxyd gaben
0,4070 g Sulfat

Differenz 0,1626 g, daraus Atomgewicht 156,35.

Diese beiden Zahlen stimmen mit den von Bettendorf und Benedicks angegebenen Werten 156,33 und 156,38 genügend überein.

Das Gadoliniumoxyd ist nach heftigem Glühen nur noch sehr schwach gelblich. Ob dieser Stich ins Gelbliche dem Gadoliniumoxyd eigentümlich ist, oder der Beimengung von Spuren einer gefärbten Erde zu verdanken ist, darüber kann man schwerlich eine Entscheidung treffen. Thatsache aber ist, dass ein Gadolinium, welches die-

sen Stich nicht gezeigt hätte, bisher noch nicht erhalten wurde. Im Wasserstoffstrom verschwindet die Färbung.

Die Salze und Salzlösungen des Gadoliniums sind farblos. Die Lösungen zeigen kein Absorptionsspektrum. Unter dem Einflusse der Kathodenstrahlen ruft das Gadolinium kein Kathodolumineszenzspektrum hervor.

Die Einheitlichkeit des Gadoliniums wird jetzt wohl kaum mehr angezweifelt. Wenn Gadolinium ein Gemenge wäre, so müssten uns farblose Erden mit einem Atomgewicht über 156 bekannt sein, die beim Fraktionieren mit Ammoniak in demselben Sinne ausfielen wie Gadolinium und in bezug auf ihre Löslichkeit in Kaliumsulfat demselben benachbart sind. Dies ist aber nicht der Fall, sondern das Atomgewicht 156 des Gadoliniumoxydes ist, wie bereits Marignac bemerkt, das höchste unter den ihm benachbart stehenden Erden.

Samarium.

Nachdem im Jahre 1891 Bettendorf[1]) reines Samarium dargestellt und gefunden hatte, dass dasselbe kein Kathodolumineszenzspektrum besitze, hielt ich die Darstellung von Samarium anfänglich nicht für in dem Bereich meiner Arbeit liegend. Als ich jedoch, wie im Anfang dieser Arbeit beschrieben, gefunden hatte, dass die Spektren durch die drei Erden mit Absorptionsspektrum Erbium, Neodym und Praseodym hervorgerufen würden, so war es selbstverständlich von Interesse zu erfahren, wie sich die vierte Absorptionsspektren gebende Erde beim Verdünnen mit Kalk oder Yttria verhalten würde. Zu diesem Zwecke war es weniger wichtig, ein ganz reines, als ein gänzlich neodym-, praseodym- und erbiumfreies Samarium zu erhalten.

Die Schwierigkeiten der Trennung des Samariums vom Neodym sind genügend bekannt und es wäre daher nicht vorteilhaft gewesen, die stark samariumhaltigen Neodympräparate der rechten Hälfte des Schemas III zur Darstellung eines, für meine Zwecke leidlich guten Samariumpräparates zu verwenden. Ich besass aber in der linken Hälfte des Schemas, also in demjenigen Teil, der durch die erste Behandlung mit Kaliumsulfat in Lösung ging, ein Material, welches mir eher zur Erreichung meines Zweckes geeignet schien. Es waren dies die 10 g mit dem Atomgewicht 125—139, welche bei der Darstellung des Gadoliniums erhalten und wegen ihres niedrigen Atomgewichts nicht weiter verarbeitet worden waren (Gabel 3). Dieses

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. 263, 179.

Material war freilich noch stark gelb; sein Spektrum wies neben deutlichen Mengen von Samarium noch geringe Mengen von Erbium, dagegen kein Neodym auf. Die Trennung des Samariums vom Erbium geht verhältnismässig leicht von statten.

Zur Trennung wurde Ammoniak benutzt und zwar verfuhr ich so, dass ich stets nur so viel Ammoniak zutropfen liess, als einem Gramm Oxyd entsprach. Bereits nach den drei ersten Fraktionen erschien die übrig bleibende Lauge vollkommen erbiumfrei. Der Sicherheit wegen wurden noch weitere zwei Fraktionen ausgeführt und die übrig bleibenden, vollkommen erbiumfreien 5 g in dem Sinne mit Ammoniak bearbeitet, dass immer diejenigen Oxyde, die das Samariumspektrum am stärksten zeigten, vereinigt und weiter fraktioniert wurden. Nach einer ziemlich langen Reihe von Fraktionen behielt ich schliesslich, als am stärksten samariumhaltig, 0,2 g eines gelblichen Präparates, welches vollkommen frei von Absorptionsbanden fremder Erden war, übrig. Dieses Samariumpräparat zeigte keinerlei eigentümliche Luminescenz im sichtbaren Teil des Spektrums, weder für sich, noch mit Kalk oder Yttria verdünnt.

Das für das Neodym und Erbium charakteristische Spektrum war allerdings schwach zu sehen und es gilt hier dasselbe, was bereits früher für die Yttria erwähnt wurde, dass eine vollständige Eliminierung dieses Spektrums wegen der Empfindlichkeit der Methode schwerlich im Bereich der Möglichkeit steht.

Das Absorptionsspektrum meines Samariumpräparates zeigte die beiden folgenden Banden (vgl. Spektralt. 2)

λ 487—475 und λ 467—462,

während Lecoq de Boisbaudran[1]) für die Mitten der Samariumbanden angibt

λ 480 λ 463 λ 417 λ 400,75

Die beiden letzteren konnte ich mit dem mir zu Gebote stehenden Apparat nicht beobachten.

Neodym.

Herr Prof. Muthmann hatte die Güte, mir zu meinen Untersuchungen ein ausserordentlich reines Neodym, welches in seinem Privatlaboratorium dargestellt worden war, zur Verfügung zu stellen.

Dieses Neodym, aus Monazitsanden durch basisches Abtreiben des Cers, andauerndes Fraktionieren mit Chromsäure und Kaliumsulfat

1) Compt. rend 89. 212.

hergestellt, war, wie ich mich auch selbst überzeugt habe, vollständig frei von Samarium, Praseodym oder Erbium und gab bei anhaltendem Schütteln mit Kaliumsulfat keine Lösungen von Doppelsalzen mehr, war also auch frei von farblosen Erden.

Ausser diesem Neodym benutzte ich zum Vergleich noch ein anderes, welches ich aus den neodymreichen Teilen meines Materials (Tab. III, rechte Hälfte) durch Fraktionieren mit Kaliumsulfat zur Entfernung der farblosen Erden und darauf folgendes wiederholtes Fraktionieren mit Ammoniak zur Trennung vom Samarium darstellte. Das so erhaltene Oxyd ist völlig frei von farblosen Erden, da durch dreitägiges Schütteln mit Kaliumsulfat nichts davon in Lösung geht. Im Absorptionsspektrum sind die Linien des Samariums noch schwach zu sehen.

In der Vacuumröhre ist das Spektrum dieses schwach samariumhaltigen Neodyms vollkommen identisch mit demjenigen des samariumfreien, ein weiterer Beweis dafür, dass dem Samarium im sichtbaren Teil kein diskontinuirliches Luminescenzspektrum zukommt.

Praseodym und Lanthan.

Diese beiden Erden waren in den von mir verarbeiteten Materialien nicht enthalten, doch standen mir dieselben durch die Güte von Herrn Prof. Muthmann in einem grossen Grade von Reinheit zur Verfügung.

Das Praseodym stammte von Prof. Schottländer. Es zeigte keinerlei Absorptionsspektren einer fremden Erde.

Das Lanthan war bei Herrn Prof. Muthmann aus Monazit dargestellt worden: nachdem das Cer abgetrieben war, wurden die Ammonnitratdoppelsalze einer fraktionierten Krystallisation unterworfen und später das hierbei in den letzten Laugen sich ansammelnde Lanthan mittels fraktionierter Ammoniakfällungen gereinigt.

Das Lanthanoxyd war schwach fleisch- bis lachsfarben; seine Salzlösungen gaben nur in ganz starker Konzentration Andeutungen von Praseodymabsorptionsbanden. Die Menge des im Lanthan enthaltenen Praseodyms kann, nach dem Luminescenzverhalten zu schliessen (vgl. Teil I pag. 10), höchstens $^1/_{10}$ % betragen. Trotzdem glaube ich mit Bestimmtheit annehmen zu dürfen, dass die Färbung des Lanthans von dem geringen Gehalt an Praseodym herrührt, da mir Mischungen von Kalk mit dem Tausendstel seines Gewichtes Praseodym ganz analoge Färbungen gaben.

Teil III.

Terbium.

Das Terbium wurde im Jahre 1843 von Mosander in der Yttria entdeckt und zuerst als Erbium bezeichnet. Im Jahre 1878 veröffentlichte Lawrence Smith[1]) eine Arbeit über das Mosandrium, ein neues Element im Samarskit von Nord-Carolina; doch wurde alsbald die Identität dieser Erde mit dem Erbium Mosanders nachgewiesen. Marignac[2]) hatte inzwischen gleichfalls letztere Erde dargestellt und sie infolge einer Verwechselung Terbium genannt, welchen Namen sie auch behalten hat. Marignac schied seine Erde durch Kaliumsulfat und Krystallisieren der ameisensauren Salze ab. Er bestimmte ihr Äquivalentgewicht zu 114, also das Atomgewicht für $R_2O_3 = 161$. Als charakteristisch für das Terbium gibt er an, dass es ein gelbes Oxyd mit farblosen Salzen sei.

Später stellte Lecoq de Boisbaudran[3]) das Terbium durch Fraktionieren mit Ammoniak dar. Sein Oxyd hatte eine dunkelgelbe Farbe und enthielt nur noch geringe Mengen anderer Erden, ausser Holmium, welches in etwas reicherem Masse enthalten war. Sein Präparat gab eine Superoxydbildung, die je nach der Art der Calcination gleichzeitig mit der Intensität der Färbung wechselte und im Maximum 0,71—0,69 % der superoxydierten Erde betrug. Als Atomgewicht gab er zuerst 163,1 für seine dunkelste Erde an. In einer späteren Arbeit bestimmte Lecoq[4]) das Atomgewicht des Terbiums nochmals und zwar zu 159,48.

Inzwischen hatte auch Crookes,[5]) bei Gelegenheit seiner Unter-

1) Compt. rend. 87. 146, 148.
2) Annales de Chim. et de Phys. 14. 247.
3) Compt. rend. 102. 395, 483.
4) Compt. rend. 111. 474.
5) Philos. Trans. 174 b. 909.

suchungen über Kathodoluminescenz, ein Terbium dargestellt, welches er als sehr rein bezeichnet. Er erhielt dasselbe, indem er zuerst die Yttria mittels Oxalsäure abschied, wobei sich Erbium und Terbium in den Krystallen anreicherten und sodann das Erbium durch Krystallisation der Formiate entfernte. Die erhaltene Erde hatte ein konstantes Atomgewicht zwischen 148,5 und 149,5. Über die Farbe und die chemischen Eigenschaften dieses Körpers äussert sich Crookes nicht.

Im Jahre 1893 erschien eine Arbeit von G. Krüss und Hoffmann,[1]) in welcher die Verfasser die Existenz eines Terbiums mit dem Atomgewicht 150—160 in Abrede stellen. Sie verarbeiteten ein Erbin-Holminmaterial, welches die für das Terbium charakteristische gelbe Färbung besass, mit Kaliumsulfat und salzsaurem Anilin, ohne jedoch zu einem konstanten Atomgewicht zwischen 150 und 160 zu gelangen. Sie nahmen daher ein zweites Material in Angriff und stellten aus demselben nach den Angaben von Marignac und Lecoq eine Erde dar, deren Atomgewicht bei 158,4 konstant war. Diese Erde liess sich weder durch Kaliumsulfat noch durch Ameisensäure weiter zerlegen und entsprach vollkommen dem Terbium der beiden genannten Forscher. Trotzdem gelang es den Verfassern durch Anwendung ihrer Anilinmethode diese Erde zu zerlegen, indem sie Erden vom Atomgewicht 163 und solche vom Atomgewicht 152,4 erhielten.

Die Existenz des Terbiums war bereits früher Gegenstand zahlreicher Diskussionen gewesen. Im Jahre 1864 hatte O. Popp[2]) in einer Untersuchung der Yttererden nicht nur die Existenz des Terbiums, sondern auch die des Erbiums geleugnet und dieselben als durch Cer und Neodym verunreinigte Yttria bezeichnet.

Auch Berlin hatte sich auf dem Skandinavischen Naturforschertag in Kopenhagen dahin geäussert, dass Terbium lediglich ein Gemisch von Yttria und Erbium sei.

Ganz entschieden wurde auch die Existenz des Terbiums von Bahr und Bunsen[3]) geleugnet. Bei ihren Untersuchungen über Yttria und Erbium kommen sie zu der Überzeugung, dass die gelbe Färbung der Yttererde durch geringe Verunreinigung von Cer und Didym hervorgerufen würde; „hätte aber", so sagen sie, „diese Färbung in der Beimengung einer besonderen Erde ihren Grund, so müsste die Menge derselben jedenfalls so gering sein, dass man auf

1) Zeitschr. f. anorg. Chem. 4. 27.
2) Ann. d. Chem. u. Pharm. 131. 179.
3) Ann. d. Chem. u. Pharm. 137. 1.

ihre Abscheidung und Untersuchung wohl dürfte verzichten müssen." Sie fanden auch, dass die Gelbfärbung im Wasserstoffstrom einer milchweissen Farbe Platz macht, ohne dass ein wägbarer Gewichtsverlust eintritt.

Demgegenüber hält Delafontaine[1]) energisch die Existenz des Terbiums aufrecht. Er beschreibt als Terbium eine Erde mit schwach ins Orange ziehendem gelben Oxyd, welches gut krystallisierende Oxalate und bald farblose, bald schwach amethystfarbene Salze bildet. Das Atomgewicht seiner Erde war 95 für RO oder 142,5 für R_2O_3. Er gibt für sein Terbium das nachfolgende Spektrum an:

λ 522
497 (?)
445 stark

(vgl. Spektrum meines Terbiummaterials Teil II pag. 21 Tab. II). Auch er fand, dass bei der Reduktion im Wasserstoffstrom Weissfärbung ohne Gewichtsverlust eintrat.

Wenn es nun schon von vornherein eigentümlich erscheint, dass eine so grosse Reihe von Forschern für das Atomgewicht ein und derselben Erde, für welche ein jeder von ihnen einen gewissen Grad von Reinheit in Anspruch nimmt, so sehr von einander abweichende Werte fanden, wie dies in der That der Fall ist:

Marc Delafontaine	142,5
Marignac	161
Lecoq de Boisbaudran	159,48
Crookes	148,5—149,5

so musste doch vor allem der Umstand, dass Krüss und Hofmann eine dem Terbium früherer Forscher vollkommen analoge Erde zu zerlegen vermochten, die Existenz eines Terbiums stark in Zweifel ziehen.

Andererseits wieder scheint die, den unreinen Yttererden und sämtlichen, in der Basizität zwischen Yttria und Praseodym liegenden Präparaten eigentümliche Gelbfärbung, durch die Annahme von Verunreinigungen durch Cer und Didym nicht genügend erklärt zu sein. Hiergegen spricht vor allen Dingen der Umstand, dass die Intensität der Gelbfärbung beim Fraktionieren mit Ammoniak sich im entgegengesetzten Sinne anreichert als das Didym und das Cer.

1) Ann. Chem. Pharm. 134, 99. 135, 188.

Im Verlaufe meiner Arbeit ist es mir geglückt, einigen Aufschluss über die Ursachen der Gelbfärbung der Materialien zu erlangen.

Bevor ich die Einzelheiten der Versuche beschreibe, sei es mir gestattet, die gefundenen Resultate kurz zusammenzufassen.

I. Die Gelbfärbung verdankt ihren Ursprung zweierlei Ursachen.

a) Wenn sich die Gelbfärbung in demselben Sinne beim Fraktionieren mit Ammoniak anreichert wie das Didym, so ist der Grund Cer oder Didym.

1. Ist die Lösung der gelbgefärbten eisenfreien Oxyde gelblich und wird durch Zusatz von wenig Alkohol und Erhitzen entfärbt: Cer.

2. Ist die Lösung der gelbgefärbten Oxyde farblos: Didym (Praseodym speziell).

b) Wenn die Gelbfärbung sich im entgegengesetzten Sinne anreichert als Didym, so ist der Grund Terbium.

II. Das Terbium ist in den stark gefärbten Oxyden nur in äusserst geringer Menge, $^1/_2$—$1^1/_2$ %, enthalten.

III. Das reine Terbium hat eine Farbe, die im Tone dem Eisenocker entspricht, doch vermutlich noch intensiver ist.

IV. Die als Terbium bezeichneten Präparate sind anscheinend Gemenge von Ytterbium und Yttria mit Verunreinigungen von Holmium und Erbium, die durch geringe Mengen Terbium gefärbt sind.

V. Das Terbium bildet mehrere Oxydationsstufen — wahrscheinlich 2 —, von denen die höhere gefärbt, die niedere farblos ist. Die letztere ist ausserordentlich hygroskopisch und nimmt an der Luft rasch an Gewicht zu.

VI. Dem Terbium kommt wahrscheinlich ein Absorptionsspektrum zu, welches im sichtbaren Teil hauptsächlich aus der Linie λ 454—449 besteht.

Ich hatte bereits früher die Beobachtung gemacht, dass einige Oxyde, die aus Fergusonit oder anderen Yttriamaterialien dargestellt waren, gelb gefärbt waren, auch wenn der Spektralapparat keine Absorptionsbanden mehr zeigte. Diese Erscheinung erklärte ich mir damals durch die Anwesenheit von Terbium. Als ich jedoch im Laufe der Ammoniakfraktionen die Beobachtung machte, dass sich diese Färbung nicht, wie in der Litteratur für das Terbium angegeben war, gleichzeitig mit Erbium bzw. Holmium in dem stärker basischen Teil, sondern im schwächer basischen Teil anreichert, musste ich von dieser Ansicht Abstand nehmen. Auch fand ich, dass die stärker gefärbten Oxyde beim Auflösen in Salpetersäure gelbe Lösungen gaben. Eisen war, wie ich mich durch eine Reaktion überzeugte, abwesend. Setzte

man zu der Lösung einen Tropfen Alkohol und erwärmte, so verschwand die Färbung sofort. Dieses Verhalten liess auf die Anwesenheit von Cer schliessen und ich konnte dieselbe thatsächlich durch die Reaktion mit Wasserstoffsuperoxyd nachweisen. Wie aus dieser Reaktion hervorging, war die Menge des Cers allerdings nur sehr gering und ich war daher im Zweifel, ob derselben die Gelbfärbung zugeschrieben werden könnte. Die gelbgefärbten Präparate wurden daher in Salpetersäure gelöst, eingedampft, eine kurze Zeit auf dem Wasserbade und schliesslich noch auf dem Sandbade erhitzt. Hierbei wird das Cernitrat zuerst zersetzt. Man löste in Wasser und filtrierte vom ungelösten basischen Salze ab. Das aus der Lösung erhaltene Oxyd zeigte keine Gelbfärbung mehr. In diesem Falle rührte also die Gelbfärbung vom Cer her.

In anderen Fällen konnte ich bei Oxyden eine gelbe Farbe konstatieren, deren Lösungen farblos waren. Mit Wasserstoffsuperoxyd gaben diese die Cerreaktion nicht, reicherten sich aber in den Ammoniakfraktionen der am stärksten basischen Teile an. Im Spektralapparat zeigten die stärkst gefärbten Erden dieser Art die Banden des Praseodyms. In diesem Falle war also die Färbung durch die Anwesenheit des Praseodyms bedingt.

Wie Herr Postius, der speziell über Erbium und Yttria im hiesigen Laboratorium arbeitet, angibt, soll das Erbiumoxyd in einer rosa und einer gelben Modifikation vorkommen. Eine weitere Möglichkeit für die Gelbfärbung wäre also die Anwesenheit grösserer Mengen Erbium.

Ganz anders lag der Fall bei Präparaten, die ich aus dem zweiten von mir verarbeiteten Material, den Monazitendfraktionen, erhielt. Das Ausgangsmaterial hatte bereits eine ziemlich intensiv gelbe Farbe. Cer kam hier nicht in Betracht, da die Lösungen farblos waren, und Wasserstoffsuperoxyd keine Reaktion gab. Dieses Material wurde, wie Tab. III zeigt, einer Reihe von Kaliumsulfat- und Ammoniakfraktionen unterworfen (Gabeln 1, 2, 8—10). Hierbei verstärkt sich die Farbe in den schwächer basischen Fraktionen.

Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, war dieselbe in denjenigen Teilen, die in Kaliumsulfat leicht löslich waren, reichlicher vorhanden Nach der ersten Spaltung mit Kaliumsulfat und der darauf folgenden mittels 35 Ammoniakfraktionen (Gabel 1 und 2), hatte das Oxyd bereits einen deutlichen Stich ins Rotbraune. Die Summe der so gefärbten Oxyde betrug 20 g. Diese wurden mit Oxalsäure, nach der im vorhergehenden Teile der Arbeit beschriebenen Methode behandelt

(Gabel 8). Hierbei gingen schliesslich sehr stark rotbraune Oxyde in den Niederschlag, die anfangs durch ziemliche Mengen von Erbium verunreinigt waren. Durch andauerndes Fraktionieren konnte ich jedoch mittels derselben Methode auch den grössten Teil des Erbiums von dem braunen Oxyde abscheiden, wobei sich letzteres als schwerer löslich erwies. Nach 20 mal wiederholtem Ausfällen und Vereinigen der unter einander korrespondierenden Fraktionen konnte ich zwei Teile erzielen, von denen derjenige mit dem leichter löslichen Oxalat (8 g) gelb gefärbt war und eine starke Absorption des Erbiums und Holmiums zeigte, der mit dem schwerer löslichen Oxalat (12 g) ockerbraun war und von sämtlichen Erbiumlinien nur diejenigen des Holmiums und auch hiervon nur die Bande λ 454—449 in einigermassen beachtenswerter Stärke aufwies. (Von diesem Material gilt die Messung Tab. II pag. 21.)

Die Oxalate der so erhaltenen braunen Erde hatten bereits eine deutlich bemerkbare Farbe, namentlich in feuchtem Zustande, die man vielleicht mit fleischfarben bezeichnen darf (es war annähernd die Farbe von Aprikoseneis) und die von derjenigen der Erbiumsalze durchaus verschieden war.

Die so erhaltene Erde wurde nun nochmals durch eine lange Reihe von Ammoniakfraktionen zerlegt, und diejenigen Teile, die noch das vollständige Holmiumspektrum besassen, wurden von denen, die nur oder fast nur noch die Bande λ 454—449 zeigten, getrennt. Nach 30 Fraktionen bestand die Summe der ersteren aus 2 g einer gelben Erde, die der letzteren aus 10 g. Diese war noch um einen Schein dunkler gefärbt als das Ausgangsmaterial, doch war der Farbenunterschied nicht sehr bedeutend.

Es lag nun die Wahrscheinlichkeit nahe, dass die auf diese Weise von mir abgeschiedene braune Erde nichts anderes als die Terbinerde war und die dunklere Farbe durch einen höheren Reinheitsgrad hervorgerufen wurde. Das Atomgewicht wurde bestimmt und ergab 158. Auch dieses stimmte also mit den Angaben über das Atomgewicht des Terbiums früherer Autoren.

Wenn ich meine Oxyde mit wenig Wasser angefeuchtet in Salzsäure auflöste, so entwickelten sie bereits in der Kälte Chlor. Diese Eigenschaft besassen sie nicht, wenn sie vorher mit viel Wasser aufgeschlemmt waren. In diesem Falle fand die Chlorentwickelung erst bei anhaltendem Kochen statt. Die Menge des entwickelten Chlors wurde nun auf titrimetrischem Wege bestimmt. Beim Innehalten gewisser Bedingungen gelang es hierbei ganz gut übereinstimmende

Werte zu erzielen. Die von mir eingeschlagenen Methoden werde ich weiter unten ausführen. Die Resultate der Analysen waren:

I 0,9795 g Oxyd
brauchten 0,7 ccm $Na_2S_2O_3$ $^1/_{10}$ norm.
= 0,00056 g O = 0,058% O

II 0,7040 g Oxyd
brauchten 0,59 ccm $Na_2S_2O_3$ $^1/_{10}$ norm.
= 0,00047 g O = 0,066% O.

Nimmt man nun an, dass die Superoxydbildung nach der Formel $R_2O_4 = R_2O_3 + O$ vor sich geht und setzt man für R den von mir bestimmten Wert 158 ein, so erhält man für die Menge der superoxydierten Erde

I = 1,37%
II = 1,56%

Das Oxyd wurde nun mittels Oxalsäure nochmals in vier Fraktionen zerlegt. Die Farbe der einzelnen Fraktionen war die gleiche ockerbraune geblieben. Im Spektrum war dagegen eine Veränderung eingetreten. In der vierten Fraktion waren die Banden λ 640 und 536 so gut wie vollständig verschwunden, während sie in der ersten deutlich zu sehen waren. In der Intensität der violetten Bande λ 454 bis 449 war ein Unterschied zwischen den vier Fraktionen nicht zu bemerken.

Diese Beobachtungen liessen darauf schliessen, dass wohl eine Zerlegung stattgefunden habe, dass aber das die Bande λ 454—449 hervorrufende Element nicht, oder nur in geringem Masse an dieser Zerlegung teilgenommen hatte. Zu demselben Schluss führte auch die Gleichheit der Farbe zwischen den vier Fraktionen. Um hierüber näheren Aufschluss zu erhalten, wurde das Atomgewicht der ersten und letzten Fraktion genau bestimmt.

Fraktion I 1) 0,2192 Oxyd
0,3613 Sulfat
Differenz 0,1421 daraus Atomgew. 161,1

2) 0,2448 Oxyd
0,4033 Sulfat
Differenz 0,1585 daraus Atomgew. 161,25

Fraktion II	1) 0,1791 Oxyd		
	0,3011 Sulfat		
Differenz	0,1220	daraus	Atomgew. 152,00
	2) 0,2785 Oxyd		
	0,4686 Sulfat		
Differenz	0,1901	daraus	Atomgew. 151,85

Das Oxyd mit dem Atomgewicht 158 hatte also nach vier Fraktionen Oxyde mit dem Atomgewicht 161 einerseits und 152 andererseits geliefert. Diese Zerlegung entspricht derjenigen, die Krüss und Hoffmann[1]) mit ihrem Terbium erzielen konnten.

Wenn man nun in Betracht zieht, dass die Erden sowohl von Lecoq und Marignac, als auch diejenigen von Krüss und Hoffmann gelb, die meinigen dagegen rotbraun waren, dass trotzdem die Atomgewichte beinahe in allen Fällen gleich waren und umgekehrt, dass bei so verschiedenen Atomgewichten wie 161 und 152 die Farbe unverändert blieb, so muss man zugeben, dass der farbengebende Körper nur von geringem Einfluss auf das Atomgewicht sein kann, mit andern Worten, dass nur wenig davon in dem Material enthalten ist. Dieses scheint in der Analyse des Superoxydgehaltes seine Bestätigung zu finden.

Ist es doch zum mindesten unwahrscheinlich, dass ein einheitlicher Körper beim Verglühen an der Luft nur zu einem ganz geringen Teil in ein Superoxyd übergehen solle und dass es auch beim Erhitzen im Sauerstoffstrom nicht gelingen könne, die superoxydirte Menge zu vergrössern. Ich hatte nämlich den Versuch gemacht, die an der Luft bis zur Gewichtskonstanz erhitzten Erden im Sauersoffstrom weiter zu erhitzen, konnte jedoch auch nicht die geringste Gewichtszunahme bemerken. Es lag also ziemlich nahe, anzunehmen, dass die Chlorentwickelung und die Bildung von Superoxyd einem Körper zuzuschreiben sei, der in geringer Menge in den betreffenden Erden enthalten ist. Dass dies derselbe Körper ist, der die Färbung hervorruft, geht daraus mit Sicherheit hervor, dass bei steigender Superoxydbildung auch die Färbung zunimmt und bei der Reduktion letztere verschwindet.

Um diesem Schluss noch eine festere Stütze zu geben, wurde versucht, durch Erhitzen der Erde im Wasserstoffstrom und an der Luft die Menge des superoxydierten Körpers zu bestimmen und mit dem

1) Zeitschr. f. anorg. Chemie. 4. 27.

durch Titration erhaltenen Resultate zu vergleichen. Es gelang erst nach einigem Herumprobieren, eine Methode zu finden, die es gestattete, annähernd konstante Werte zu erhalten; ich will dieselbe später beschreiben.

Die Versuche wurden mit dem Material der Fraktion 4 Atomgewicht 152 angestellt, die Ergebnisse waren folgende:

a) Titration 0,6357 g Oxyd
braucht 0,58 ccm $Na_2S_2O_3$ $^1/_{10}$ norm.
entspr. 0,000464 g O = 0,073 % O
b) Erhitzen in Wasserstoff und Luft
an der Luft 1,4505 g Oxyd
im Wasserstoff 1,4495 g Oxyd
entspr. 0,001 g O = 0,069 % O.

Bezieht man diese Resultate auf das Atomgewicht 152, so findet man als Menge der superoxydierten Erde

I 1,68 % II 1,58 %.

Diese Resultate zeigen, dass die Chlorentwickelung von demselben Körper herrührt, der im Wasserstoffstrom reduziert wird, also von dem färbenden Körper.

Vergleicht man nun diese beiden Resultate mit den für das Material Atomgewicht 158 erhaltenen, so sieht man, dass dieselben nur eine geringe Änderung erfahren haben:

Atomgewicht 158	Atomgewicht 152
1,56 %	1,58 %
1,37 %	1,68 %

Es geht also aus den gesamten Bestimmungen hervor, dass die Bande λ 454—449, die braune Farbe und die Superoxydbildung, unabhängig von dem Atomgewicht des Materials, sich durch die Fraktionen nicht merklich verändert haben, und dass sie daher einem Körper angehören müssen, der nur in geringen Mengen in dem betreffenden Material enthalten ist. Diese Menge beträgt bei meinen Präparaten als Mittel 1,55 % der gesamten Oxyde, wenn man annimmt, dass die Superoxydbildung der Formel entspricht:

$$R_2O_4 = R_2O_3 + O.$$

Aber auch die Annahme einer anderen Formel würde das Resultat nicht wesentlich ändern.

Es erschien mir nun anfangs sonderbar, dass eine so geringe Menge wie 1—2 % einer gefärbten Substanz eine farblose so intensiv

färben könne; ich habe mich jedoch bald durch einige einfache Reaktionen überzeugt, dass dies nichts Aussergewöhnliches ist:

2 % Eisenoxyd färben weisse Yttria, wenn sie gemeinschaftlich gelöst und verglüht werden, tief rotbraun;

2 % Praseodym färben Kalk unter denselben Bedingungen intensiv braun;

1/10 % Braunstein färbt Kalk unter denselben Bedingungen deutlich braun.

Es war bereits erwähnt, dass die Oxalate der terbiumhaltigen Präparate eine zarte Fleischfarbe besassen. Dasselbe war der Fall für die wasserhaltigen Sulfate. Auch die Lösungen waren allerdings sehr schwach gefärbt. Auch dieses lässt sich mit dem Gehalt von 1—2 % erklären, da wasserhaltige Sulfate von Kalk oder Yttria mit 1—2 % Praseodym gleichfalls deutlich gefärbt sind. Man muss also für das Terbium eine ungefähr gleich intensive Farbe der Salze annehmen wie für das Praseodym.

Das Terbium scheint seinem chemischen Charakter nach dem Praseodym überhaupt nahe zu stehen, wie seine Superoxydbildung, dunkle Färbung, Absorptionsspektrum und die vermutlich intensive Farbe seiner Salze zeigt.

Es ist stets fraglich gewesen, welche Stellung im periodischen System den seltenen Erden zuzuschreiben sei und diese Frage nur für wenige, wie Yttria, Scandium, Lanthan und Ytterbium mit einiger Sicherheit gelöst worden.

Es scheint mir, dass die Erden nach dem Atomgewicht in Gruppen ähnlich wie die Metalle der Eisengruppe vereinigt werden können, die untereinander in gewissen Beziehungen stehen. Die folgende Darstellung soll dies illustrieren.

Schwächer basisch als Yttria mit abnehmender Basizität.

Ytterbium		Erbium,	Holmium		Terbium				
173	farblos, ohne Spektrum	166	160	schwach gefärbt, mit Spektrum	(?)	bildet Superoxyd	stark gefärbt, mit Spektrum		
156		150	143		140				
Gadolinium		Samarium,	Neodym		Praseodym				

stärker basisch als Yttria mit zunehmender Basizität.

Man sieht aus dieser Darstellung, dass sowohl die Basizität als auch die physikalischen Eigenschaften, wie Färbung und Spektrum, von den Atomgewichten abhängig sind. Wenn Analogien Schlüsse er-

lauben, so dürfte es wohl nicht unberechtigt sein, aus dieser Gruppe für das Terbium auf das Atomgewicht 157 zu schliessen.

Das Terbium kommt wobl in sämtlichen Mineralien der seltenen Erden vor, jedoch in so geringen Mengen, dass eine jahrelange Arbeit nötig war, um aus vielen Kilogramm Monazit schliesslich 10 g Erde zu erhalten, worin es bis auf $1^1/_2$ % angereichert war. Auf seine Abscheidung und Untersuchung wird man wohl daher, wie Bahr und Bunsen bereits behaupteten, verzichten müssen.

Es erübrigt mir noch, einiges über das Verhalten der terbiumreicheren Präparate zu sagen und die Bedingungen zu erwähnen, die mir für die Bestimmung des Terbiumgehaltes am vorteilhaftesten erscheinen.

Wie erwähnt entwickeln die terbiumhaltigen Präparate beim Übergiessen mit Salzsäure im trockenen oder schwach angefeuchteten Zustande Chlor. Sind sie dagegen in viel Wasser aufgeschlemmt, so tritt eine merkbare Chlorentwickelung erst dann ein, wenn sie zum Kochen erhitzt werden. Das Terbium scheint also Salze beider Oxydationsstufen zu bilden.

Für die Titration ergaben sich einige Schwierigkeiten. Die Methode nach Bunsen war aus zweierlei Gründen nicht vorteilhaft. Erstens war es schwer, nach dem Übergiessen der Erde mit Salzsäure das Kölbchen so rasch zu verschliessen, als es die sofort auftretende Chlorentwickelung erfordert hätte. Zweitens brachte die grosse Menge angewendeter Jodkaliumlösung für die auch bei grösseren Quantitäten Erde immer noch sehr spärlichen Chlormengen, nicht unerhebliche Fehler mit sich. Diese Gründe machten auch eine andere Methode unbrauchbar, deren ich mich zu bedienen versuchte, und die darin bestand, das in einem tubulierten Retörtchen entwickelte Chlor mittels eines Kohlensäurestromes in eine vorgelegte Waschflasche mit Jodkaliumlösung zu treiben. Die Resultate, die ich auf diese Weise erhielt, wichen von einander nicht unerheblich ab.

Besseren Erfolg hatte ich mit folgender Methode: die trockenen Oxyde werden mit 3—4 Tropfen Wasser in einem Erlenmeyer-Kölbchen vorsichtig angefeuchtet und sodann rasch eine frisch bereitete Mischung von konzentrierter Salzsäure und Jodkaliumlösung zugegeben. Die Jodabscheidung beginnt sofort; man verschliesst das Kölbchen, lässt eine Stunde im Dunkeln stehen und titriert. In der Folge habe ich mich stets dieser Methode zur Bestimmung des Superoxydgehaltes auf jodometrischem Wege bedient.

Durch Reduktion im Wasserstoffstrom lassen sich gleichfalls recht

genaue Bestimmungen ausführen, doch muss man sich hierbei strikt an gewisse Bedingungen halten.

Ich machte zuerst den Versuch in einem Schiffchen, im Glasrohr sowohl Reduktion als Oxydation auszuführen. Hierzu bedurfte es eines sehr geräumigen Schiffchens, welches im stande war, bis zu 2 g Erde zu fassen, da mit geringeren Mengen ausgeführte Bestimmungen notwendig ungenau sein mussten. Diese Schiffchen haben den Nachteil, dass sie meist für alle Verbrennungsrohre zu breit sind. Ein schlimmerer Übelstand aber bestand darin, dass das reduzierte Oxyd begierig Feuchtigkeit anzieht und während des Wägens an Gewicht zunimmt, so dass man nur durch rasches wiederholtes Wägen annähernde Konstanz erzielen kann.

Ich fand jedoch, dass auch im Rosetiegel bei genügend langer Einwirkung von Wasserstoff und hinreichend hoher Temperatur vollständige Reduktion eintrat. Ich versuchte daher die Bestimmungen im Rosetiegel auszuführen. Der Tiegel passte genau in ein gut verschliessbares Wägegläschen. Der Tiegel wurde mitsamt dem Wägegläschen gewogen. Nach ausgeführter Reduktion lässt man im Wasserstoffstrom erkalten, vertreibt sodann den Wasserstoff durch einen Strom sorgfältig getrockneter Luft und verschliesst den Tiegel sofort im Wägegläschen. Zur Oxydation genügt Glühen an der Luft. Man muss jedoch heftig in einem guten Gebläsebrenner oder Gebläse erhitzen, um Konstanz zu erzielen. Schwaches Erhitzen führt zu einem eigentümlichen Pendeln um ein Gewichtsminimum und Maximum, wie folgende Zahlen zeigen. Der Tiegel + 3 g Oxyd wog

nach	1	Stunde	schwachem	Glühen	36,1383 g
„	2	„	„	„	36,1394 g
„	3	„	„	„	36,1385 g
„	4	„	„	„	36,1395 g
nach heftigem Glühen im Gebläse					36,1389 g

hier blieb das Gewicht konstant.

Auch für die Reduktion ist heftiges Glühen erforderlich. Bei mässigem Erhitzen erfolgt eigentümlicherweise Gewichtszunahme, was jedenfalls dadurch zu erklären ist, dass das bei der Reduktion entstehende Wasser sofort von dem reduzierten Oxyd unter Bildung eines Hydrates gebunden wird nach der Formel:

$$R_2O_3 + OH_2 = R_2O_4H_2.$$

Die Zunahme beginnt gleichzeitig mit der Veränderung der Färbung bei 250° und wächst bis 350°, bei dieser Temperatur fand keine

Zunahme mehr statt. Bei Rotglut beginnt die Abnahme und wird bei heftiger Rotglut beendet. Das Maximum der Zunahme betrug 0,0089 %, das Maximum der Abnahme 0,07 %.

Die Bedingungen, die erforderlich sind, sind also folgende:

Oxydation — heftiges Glühen an der Luft,

Reduktion — heftiges Glühen im Wasserstoffstrom und vollkommen im Wasserstoffstrom erkalten lassen.

Wägen im luftdicht verschlossenen Gefäss.

Innehalten dieser Bedingungen führte mich zu den gewünschten konstanten Resultaten.

Zusammenfassung.

I. 1. Es wurde nachgewiesen, dass die Kathodoluminescenzspektren der seltenen Erden, die von Crookes der Yttria dem Gadolinium und dem Lanthan zugeschrieben wurden, nicht von diesen herrühren, sondern von Verunreinigungen derselben durch Erbium, Neodym und Praseodym;

2. wurde nachgewiesen, dass die Veränderungen in den relativen Intensitäten der Linien in den Spektren nicht auf eine Zerlegbarkeit der leuchtenden Erde, sondern auf einen Einfluss des Lösungsmittels zurückzuführen sind.

II. Durch Kombination der Chromsäure-Fraktions-Methode von Muthmann und Böhm und der Ammoniakmethode wurde in verhältnismässig kurzer Zeit eine Yttria von dem Atomgewicht 88,65 hergestellt.

III. 1. Mittels einer modifizierten Trennungsmethode durch Oxalsäure gelang es binnen wenigen Tagen ein erbiumarmes Material bis auf ca. 50 % an Erbiumoxyd zu bringen.

2. Mit Hilfe einer Reihe von Erbiumpräparaten verschiedener Herkunft konnten die Veränderungen im Absorptionsspektrum des Erbiums beobachtet werden. Ein Spektrum, das auf die Anwesenheit einer dritten Komponente im Erbium („Thulium“) schliessen liesse, konnte nicht beobachtet werden.

IV. Durch Kombination des Trennungsverfahrens mit Ammoniak und mit Kaliumsulfat, letzeres nach einer, dem Zweck besser entsprechenden Modifizierung, konnte aus einer sehr geringen Menge von Material reines Gadoliniumoxyd mit dem Atomgewicht 156,33 erhalten werden.

V. Nach Entfernung von Erbium und Neodym aus einem Samariumpräparat wurde nachgewiesen, dass den Samariumverbindungen eine Luminescenz nicht zukommt.

VI. Es wurde nachgewiesen, das das Terbium existiert, dass es zweierlei Oxyde, ein höheres, intensiv ockerbraunes, und ein niederes weisses, zu bilden vermag, mit Salzsäure Chlor entwickelt und vermutlich ein Absorptionsspektrum besitzt, dass es jedoch in den bisher für Terbiumoxyd gehaltenen, gelb bis braunen Präparaten nur in sehr geringer Menge — $^1/_2$—1 % — enthalten ist.

Tabelle III.

87 g

Färbung: gelb.

Spektrum: Erb., Nd, Sm.

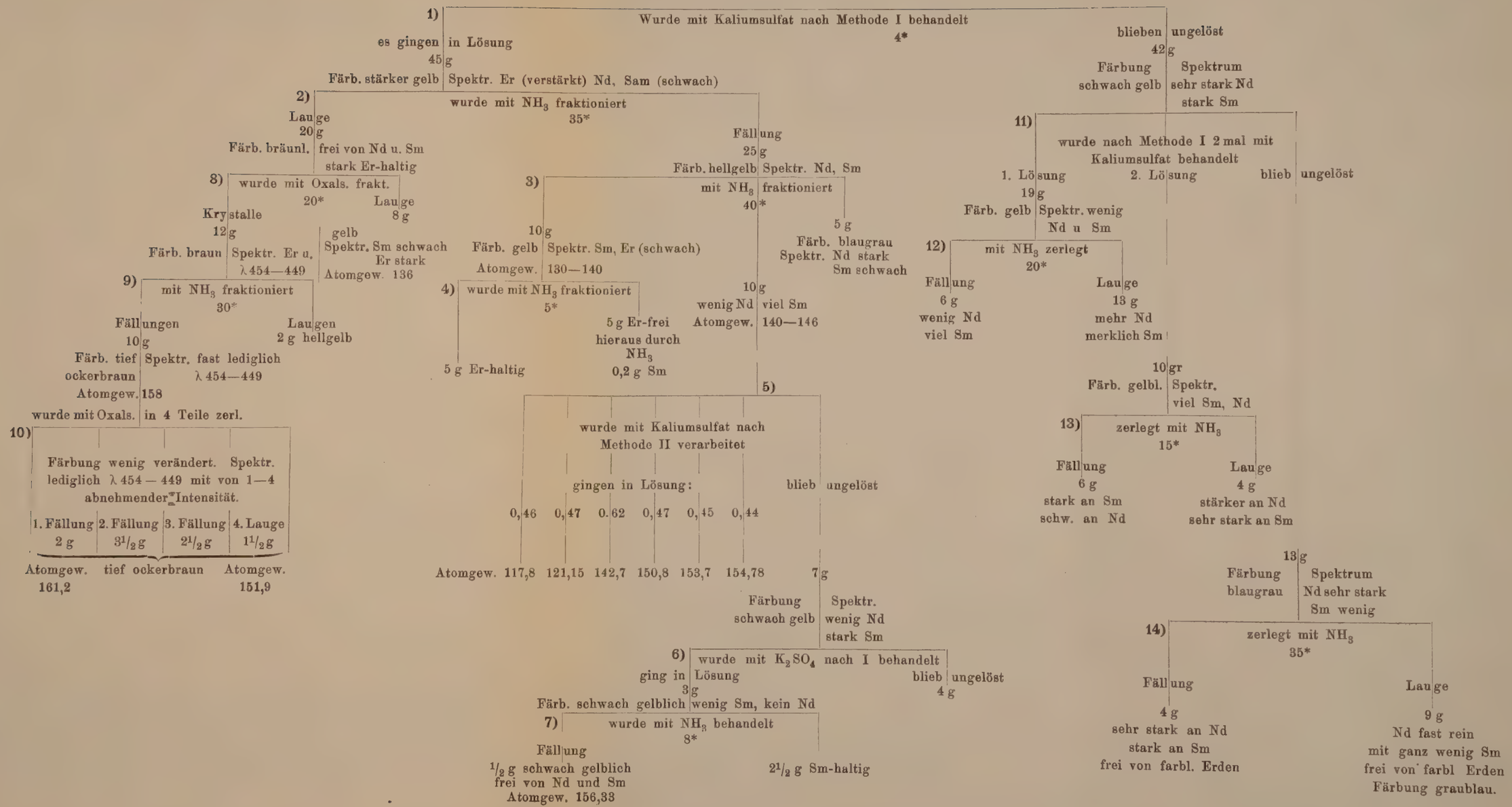
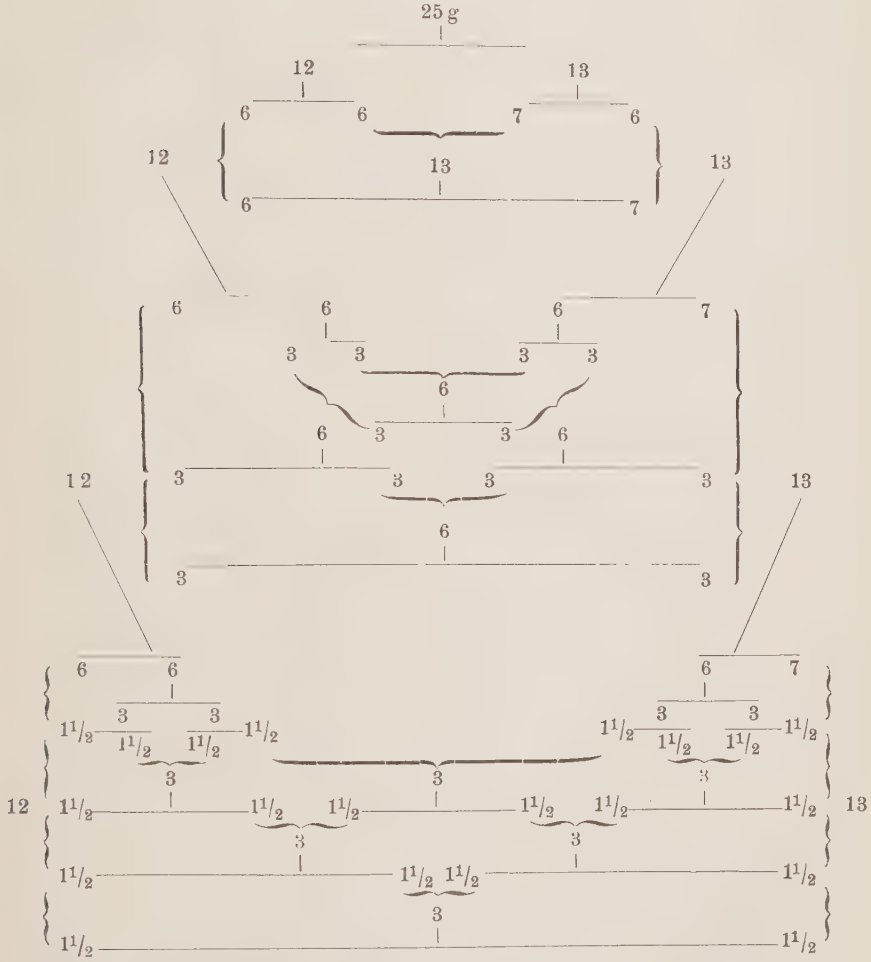


Tabelle IV.[1]

Darstellung des Ganges einer Ammoniak-Fraktionsreihe zur Erzielung von Trennungen ohne Materialverlust.


25 g
12
13
6
6
7
6
12
13
6
7
6
6
6
7
3
3
3
3
6
6
3
3
6
12
3
3
3
3
13
6
3
3
6
6
7
3
3
3
3
1 1/2
1 1/2
1 1/2

Die Kathodolumineszenz-Spektren der seltenen Erden.

Spektraltafel.

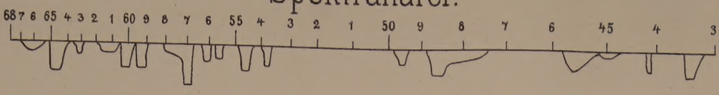


Fig. 1.
Yttriumsulfat
Yttria Atgew. 90.1 Lumin. weiss

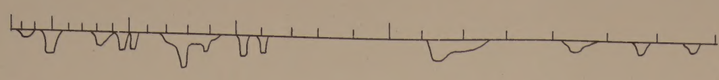


Fig. 2.
Yttriumsulfat Yttria Atgew. 88.45
Lumin. gelbl.-weiss

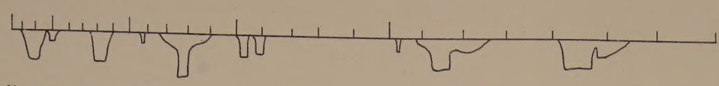


Fig. 3.
Yttriumsulfat Yttria aus Fergusonit
Lumin. gelbl.-weiss

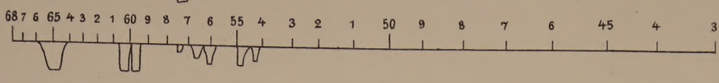


Fig. 4.
Yttriumsulfat +1% Neodymsulfat
Lumin. intens. rot

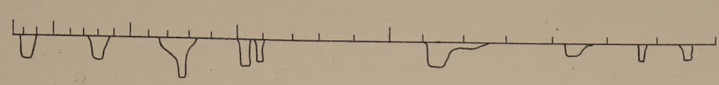


Fig. 5.
Yttriumsulfat +3% Erbiumsulfat
Lumin. weiss

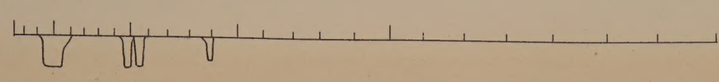


Fig. 6.
Neodymsulfat in Calciumsulfat 1:100
Lumin. rot

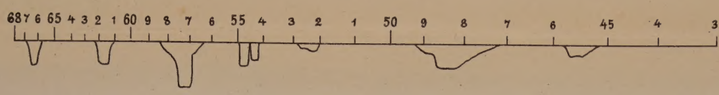


Fig. 7.
Erbiumsulfat in Calciumsulfat 1:100
Lumin. weiss

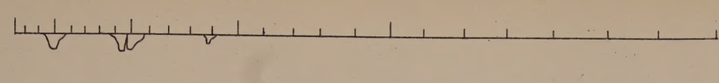


Fig. 8.
Neodymsulfat in Calciumsulfat 1:10 000 000
Lumin. rot

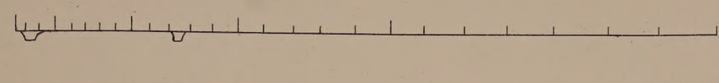


Fig. 9.
Erbiumsulfat in Calciumsulfat 1:1000 000
Lumin. weiss

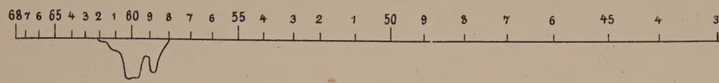


Fig. 10.
Praseodymsulfat in Calciumsulfat 1:100
Lumin. carminrot

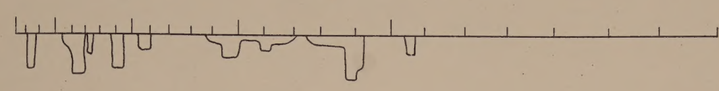


Fig. 11.
Lanthanoxyd
Lumin. grün

Fig. 12.
Praseodymoxyd in Kalk 1:100
Lumin. carminrot

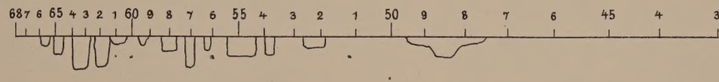


Fig. 13.
Praseodymoxyd in Yttria 1:1000
Lumin. rot

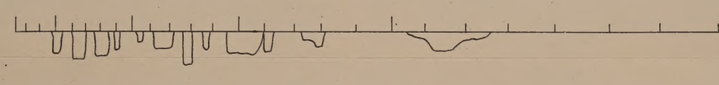


Fig. 14.
Lanthanoxyd in Yttria 1:100
Lumin. rötlich

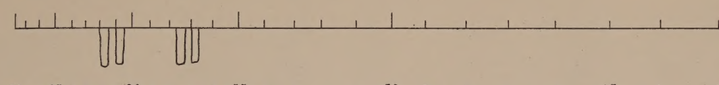


Fig. 15.
Neodymoxyd in Kalk 1:200
Lumin. rot

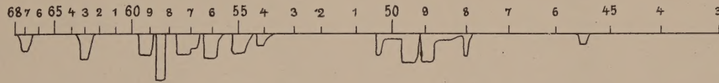


Fig. 16.
Erbiumoxyd in Kalk 1:100
Lumin. weiss

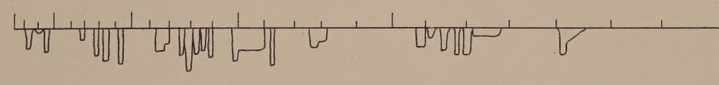


Fig. 17.
Yttria
Lumin. gelblich

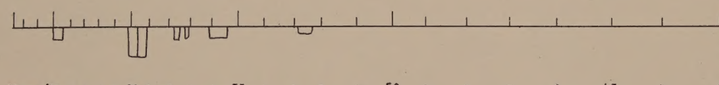


Fig. 18.
Neodymsulfat in Baryumsulfat 1:100
Lumin. scharlachrot

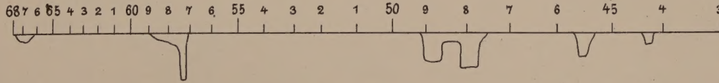


Fig. 19.
Erbiumsulfat in Baryumsulfat 1:100
Lumin. weiss

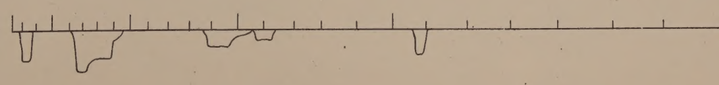


Fig. 20.
Praseodymsulfat in Baryumsulfat 1:100
Lumin. carminrot

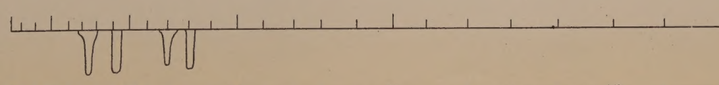


Fig. 21.
Neodymoxyd in Magnesia 1:100
Lumin. rot

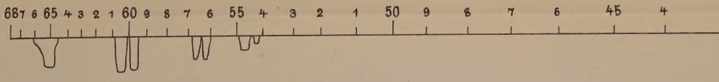


Fig. 22.
Neodymsulfat u. Erbiumsulfat in Calciumsulfat
Neodym überwiegend. Lumin. rot

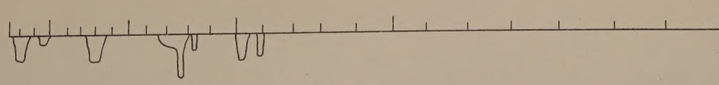


Fig. 23.
Neodymsulfat u. Erbiumsulfat in Calciumsulfat
Erbium überwiegend. Lumin. weiss

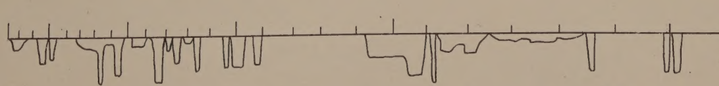


Fig. 24.
Erbiumoxyd u. Neodymoxyd in Kalk
Lumin. weiss

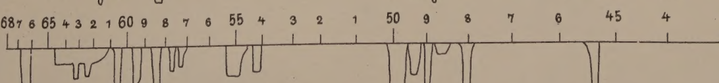


Fig. 25.
Erbiumoxyd u. Praseodymoxyd in Kalk
Lumin. bläulich-weiss

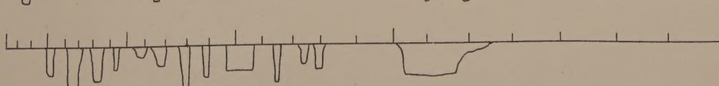


Fig. 26.
Erbium-Neodym-Praseodymoxyd in Yttria
Lumin. gelb

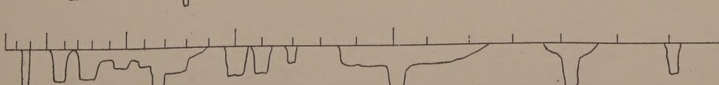


Fig. 27.
Erbium-Neodym-Praseodymoxyd in Kalk
Lumin. weiss-glänzend

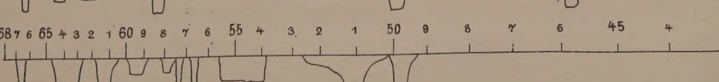


Fig. 28.
Erbium-Neodym-Praseodymoxyd in Lanthanoxyd
Lumin. gelb-grün.